

SÉRIE A, N° 3354

N° D'ORDRE :

4226

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIANE CABANNES née OTT

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONSTITUTION DE QUELQUES OXYDES
MÉTALLIQUES HYDRATÉS (THERMOGRAVIMÉTRIE ET
SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAEFFITTE... .. *Président.*

WYART..... }
LUCAS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3354
N° D'ORDRE :
4226

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIANE CABANNES née OTT

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONSTITUTION DE QUELQUES OXYDES
MÉTALLIQUES HYDRATÉS (THERMOGRAVIMÉTRIE ET
SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE..	<i>Président.</i>
WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
LUCAS... ..	

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	I'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
IVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CROQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAVARD	T	Aviation.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			ERRSMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.

PROFESSEURS (*suite*)

E. ROCH	I	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPÈS		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay)
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER.

A MONSIEUR JEAN LECOMTE

Directeur de Recherches

Membre de l'Institut

A MONSIEUR CLÉMENT DUVAL

Maître de Recherches

En témoignage d'affectueuse reconnaissance

A MES PARENTS

A MON MARI

La partie chimique de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Recherches Microanalytiques et les études par spectrographie infra-rouge au Laboratoire de Recherches Physiques, avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique. M. C. Duval, Maître de Recherches, et M. J. Lecomte, Directeur de Recherches, m'ont guidée avec dévouement tout au long de ce travail, et je les prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Les diagrammes de rayons X ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole des Mines, et je remercie chaleureusement M. Boullé pour sa bienveillance à mon égard.

M. le Professeur J.-P. Mathieu a suivi mon travail avec intérêt, et je lui exprime ma vive gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie vivement M. le Professeur P. Laffitte d'avoir accepté la présidence de mon Jury de thèse. Mes remerciements vont également à M. le Professeur J. Wyart et à M. le Professeur R. Lucas qui ont bien voulu s'intéresser à mes recherches et faire partie de mon Jury.

Je n'aurai garde d'oublier mes camarades de laboratoire qui, par leur amitié et des discussions fort instructives, ont favorisé mon travail.

SUR LA CONSTITUTION DE QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES HYDRATÉS (*)

(Thermogravimétrie et Spectrographie infra-rouge).

Par Mme CHRISTIANE CABANNES-OTT

INTRODUCTION

Lorsqu'on traite un sel métallique par un corps basique, on considère généralement que le produit obtenu est un oxyde hydraté ou un sel basique plus ou moins défini. L'oxyde peut s'associer à un nombre donné de molécules d'eau, former un gel à hydratation mal établie, ou se présenter sous forme d'hydroxyde dans lequel l'eau fait partie de la constitution du corps sous forme d'oxhydriles. De plus, il est bien connu que même en dehors de la formation possible de sels basiques, les oxydes hydratés retiennent les ions avec lesquels ils se trouvent en présence au cours de la préparation et qu'il est très difficile de les en débarrasser.

Il se présente donc un problème très complexe de la définition des produits d'hydrolyse des sels métalliques. De nombreux auteurs se sont penchés sur ces difficultés et, par des méthodes variées (analyse chimique, conductimétrie, analyse thermique, diagrammes de rayons X, etc.) ont contribué à élucider certaines questions, mais le problème est loin d'être résolu.

Dans ce travail nous avons eu pour but d'étudier quelques-uns de ces corps, obtenus par précipitation, et que nous appellerons du nom général d'*oxydes hydratés*. Par l'emploi de méthodes de préparation

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 5 juin 1958 devant la Commission d'examen.

variées, par analyse thermogravimétrique et spectrographie d'absorption infra-rouge, nous avons cherché à mettre en évidence l'importance des conditions de préparation sur la constitution des produits, ainsi que l'influence des ions étrangers lorsqu'il est impossible de les éliminer, et à obtenir des renseignements sur les modes de liaison de l'eau. Ce travail comportera donc à la fois des considérations chimiques et une étude des vibrations des groupements OH.

Nous avons pu, par exemple, indiquer ou confirmer les meilleures méthodes pour obtenir un hydroxyde donné, et préciser des formules. L'étude d'un domaine spectral étendu de 300 à 4 000 cm^{-1} nous a permis d'observer certaines vibrations des groupements OH, qui, à notre connaissance n'avaient pas encore été remarquées.

Étant donné l'ampleur et la complexité des problèmes posés, nous n'avons pas eu l'ambition de traiter le sujet dans sa totalité et cette étude se limite à dix éléments en ce qui concerne les produits précipités, et à quelques minéraux.

Dans une *première partie*, nous indiquerons les techniques utilisées et les conditions opératoires générales et nous rappellerons rapidement quelques données sur l'étude des vibrations qui nous intéressent.

Dans la *deuxième partie* de cet exposé, nous donnerons les résultats obtenus pour chacun des précipités considérés suivant les méthodes de préparation employées, les domaines de température où les produits sont stables, les remarques sur leur composition et les renseignements de structure donnés par les spectres infra-rouges. Cette étude spectrale est faite, d'abord dans la région de 3 000 cm^{-1} où l'on observe la bande correspondant à la vibration de valence O-H, bande dont la position dépend de la constitution de l'oxyde hydraté, comme nous l'exposerons plus loin, mais aussi pour tout le domaine s'étendant de 300 à 4 000 cm^{-1} , afin de mettre en évidence, chaque fois que cela sera possible, les vibrations de déformation plane et gauche de OH. Dans plusieurs cas nous utiliserons pour l'interprétation des spectres, le phénomène de déplacement isotopique, en remplaçant l'hydrogène du groupement oxhydrile par le deutérium. Nous étudierons successivement les oxydes hydratés de cadmium, nickel, magnésium, calcium, cuivre, vanadium, aluminium, chrome, zirconium et thorium.

La *troisième partie* sera réservée à une comparaison des résultats donnés par les spectres de vibration de ces substances. En remarquant des analogies, nous pourrions émettre quelques hypothèses afin de compléter l'interprétation des bandes d'absorption.

Pour un certain nombre d'hydroxydes, nous avons pu étendre l'étude spectrographique vers l'infra-rouge plus proche, et observer un certain nombre de vibrations harmoniques ou de combinaison, ce qui nous a

permis de calculer quelques constantes physiques en relation avec la vibration de valence OH (fréquences fondamentales, constantes d'anharmonicité) et de donner un ordre de grandeur des chaleurs de dissociation et des constantes de force de liaison. Ces résultats feront l'objet de la *quatrième partie* de notre travail.

Enfin, dans une *cinquième partie*, nous donnerons les résultats de nos recherches sur quelques oxydes hydratés naturels : diaspoire α - AlOOH , manganite MnOOH , göthite α - FeOOH , ainsi que sur de la böhmite synthétique γ - AlOOH .

PREMIÈRE PARTIE

CONDITIONS OPÉRATOIRES.

TECHNIQUES UTILISÉES. DONNÉES GÉNÉRALES

1° Préparation des produits. — Sauf indication contraire, nous avons précipité les oxydes hydratés, soit en ajoutant des bases variées à des solutions à 0,2/0,5 p. 100 de l'élément considéré, soit inversement en ajoutant le sel à la base afin d'éviter la formation de sels basiques. Nous avons vérifié la pureté des corps préparés à l'aide des techniques microchimiques ^(1, 2) ou de réactions classiques. La variété des solutions de départ nous a permis de noter l'influence des ions étrangers sur la constitution des produits lorsque ces impuretés ne pouvaient être éliminées.

2° Thermogravimétrie. — Nous avons utilisé la thermobalance Chévenard dont on pourra trouver la description détaillée par ailleurs ⁽³⁾. La vitesse de chauffage employée a été, en général, de 300° C/heure, mais, dans certains cas, il s'est montré utile d'utiliser un échauffement plus lent ou de maintenir en thermostat quelque temps afin de laisser au produit le temps de se dessécher sans trop élever la température.

⁽¹⁾ Deuxième rapport. *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*. Wepf et Cie, Bâle, 1945.

⁽²⁾ F. FEIGL, *Spot Tests*. Vol. 1 : *Inorganic Applications*. Elsevier Pub. Co., Londres, 1954.

⁽³⁾ C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric analysis*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1953.

L'observation de l'enregistrement permet de mesurer la perte d'eau de constitution de l'oxyde hydraté étudié, du moins lorsqu'il est pratiquement pur, et d'en déduire sa composition brute. Les accidents de la courbe permettent aussi souvent de distinguer les éliminations de différentes sortes d'eau ou de certaines impuretés. Elle indique s'il existe un composé défini et à quelle température le produit doit être chauffé avant l'étude spectrographique.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons employé des spectrographes automatiques Perkin-Elmer du modèle 12 C, à simple faisceau, et du modèle 21, à double faisceau, et une gamme de quatre prismes : en bromure de césium pour la région de 300 à 600 cm^{-1} , en chlorure de sodium entre 600 et 2 000 cm^{-1} , en fluorure de lithium ou de calcium pour l'intervalle 2 000-4 000 cm^{-1} . Nous avons utilisé la méthode des poudres. La substance finement broyée est humectée d'hexachlorobutadiène ou mêlée intimement à de la vaseline, afin de diminuer la diffusion.

4° Préparation des produits deutérés. — Afin d'utiliser l'effet d'isotopie, dont nous parlerons plus loin, dans l'interprétation des spectres, nous avons échangé les atomes d'hydrogène de l'oxyde hydraté avec les atomes de deutérium d'une eau lourde à 97,85 p. 100. On mélange la poudre avec un peu d'eau lourde et élimine l'excès par aspiration sous vide ou par ébullition, en recommençant plusieurs fois l'opération et en opérant en caisson hermétique.

5° Rappel de données sur les spectres de vibrations du groupement OH. — Lorsque la vibration des atomes dans une molécule est accompagnée d'une variation du moment électrique, ce mouvement peut se produire par absorption d'énergie de fréquence égale à celle de l'oscillateur et on peut ainsi observer sur le spectre d'absorption infra-rouge d'une substance les bandes correspondantes.

Lorsqu'on étudie des composés organiques, dans l'hypothèse de molécules non associées, on considère le dénombrement des vibrations d'après le nombre n des particules vibrantes, le maximum de vibrations distinctes étant, comme on le sait, $3n-6$. Dans certains cas, il est possible, au moins en première approximation, de considérer séparément certains groupes d'atomes, ce qui signifie que l'énergie de vibration, pour une oscillation déterminée, se trouve concentrée dans une proportion importante, dans le mouvement de ces atomes (les autres atomes ne participant pratiquement pas à cette oscillation). Cependant, la présence de groupements polaires voisins peut déplacer les bandes. La symétrie des molécules entre directement en ligne de compte pour déterminer l'activité des vibrations.

Il en est tout autrement des cristaux, dans lesquels on se trouve en présence d'un réseau indéfini dont les vibrations correspondent à une absorption des radiations incidentes. Dans le cas de composés tels que le sel gemme, le réseau des ions chlore vibre vis-à-vis du réseau des ions sodium et, pratiquement, on ne peut pas mettre en évidence de molécule NaCl . Pour les carbonates métalliques, on considérera les vibrations de l'ion CO_3^{--} (vibrations internes), puis les vibrations du réseau (vibrations externes) auxquelles participeront l'ion CO_3^{--} considéré comme rigide et les ions métalliques. Dans le dénombrement des oscillations et également dans leur activité, on introduit la « maille cristalline » qui est, on le sait, la plus petite unité dans laquelle les atomes ne se présentent pas comme équivalents, relativement à une simple translation. La symétrie de site se présente généralement comme différente de la symétrie propre des ions complexes contenus dans la maille. Les vibrations de ces ions doivent être couplés si la maille en contient plusieurs.

Une autre différence essentielle entre le cas des molécules et celui des cristaux ioniques vient de ce que, pour ces derniers, on rencontre un spectre étendu de vibrations propres qui dépend de la longueur d'onde excitatrice λ . Cependant, lorsqu'elle est grande par rapport aux distances interatomiques, on peut ne considérer qu'un domaine étroit de fréquences pratiquement indépendant de λ ⁽⁴⁾.

Nous essaierons au cours de notre exposé d'envisager ces deux interprétations, qui doivent s'adapter simultanément aux hydroxydes, ceux-ci participant probablement dans une certaine mesure à des liaisons homopolaires, mais aussi dans une autre à une structure ionique.

En ce qui concerne le groupement OH, étant donné la masse relativement faible de l'hydrogène, les vibrations de cet atome sont souvent peu influencées par les autres atomes de la molécule. On peut ainsi considérer soit des vibrations exclusivement de valence O-H, soit des vibrations exclusivement de déformation. Si OH était isolé, il n'existerait que la vibration de valence ν_{OH} , mais pour un produit de la forme XOH, en plus de son mouvement suivant la direction de *valence*, H peut vibrer perpendiculairement à cette direction, dans le plan XO H ou dans un plan perpendiculaire. C'est ce qu'on appelle les *vibrations de déformation plane* δ_{OH} et *gauche* γ_{OH} . On peut donc attendre 3 vibrations du groupement OH dans ce cas, mais, pour les corps cristallisés contenant plusieurs molécules par maille, les vibrations se couplent et on peut observer un nombre variable de bandes d'absorption, suivant la symétrie.

Au cours de notre étude nous considérerons les hydroxydes de cadmium, nickel, magnésium et calcium. Ces produits ont une structure

(4) J. LECOMTE, Le spectre infrarouge. *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin (sous presse).

en couche du type CdI_2 et chaque maille renferme deux groupements OH symétriques par rapport à un centre ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Il existe pour chacune des vibrations de valence et de déformation plane et gauche de OH, deux oscillations, symétrique et antisymétrique par rapport au centre. Seules les trois vibrations antisymétriques peuvent être actives en infra-rouge.

La göthite, le diaspore et la böhmite, de formule générale XOOH , appartiennent au groupe de symétrie D_{2h} et chaque maille contient quatre molécules, donc quatre groupes OH (voir cinquième partie). Chaque oscillation fondamentale de OH donne lieu à quatre vibrations dans la maille. Deux vibrations sont symétriques par rapport au centre et inactives en infra-rouge et on pourra observer deux bandes de nombres d'ondes voisins pour chacune des oscillations ν_{OH} , δ_{OH} , γ_{OH} .

Indiquons aussi que l'on peut rencontrer, pour un même produit, plusieurs types de groupements OH (libres et associés) et obtenir simultanément les bandes correspondant aux diverses associations ⁽⁷⁾.

Pour un cristal parfaitement ionique, contenant des ions X^+ et OH^- , on ne peut envisager que la vibration de valence OH, mise à part les « oscillations externes », mais il existe un mouvement de « libration » de l'ion OH^- . Si les liaisons sont homopolaires, on doit considérer des vibrations de la chaîne, engageant l'atome métallique, en plus des oscillations du groupe OH.

Un intérêt des spectres d'absorption infra-rouge provient du fait qu'ils permettent d'étudier les *liaisons par pont d'hydrogène* $\text{O-H} \dots \text{O}$ entre l'hydrogène d'un groupe OH et un autre oxygène ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾.

La vibration de valence ν_{OH} dans laquelle H vibre suivant la droite O-H, se traduit par une bande d'absorption dans la région $3\,000/4\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est étroite et située vers $3\,700/3\,750\text{ cm}^{-1}$ pour les groupements OH libres, elle est plus large et déplacée vers les plus basses fréquences quand il y a « liaison hydrogène ». La valeur de la fréquence ν_{OH} est en étroite relation avec la distance $\text{O-H} \dots \text{O}$, et la position de H entre les deux atomes d'oxygène (ces deux causes étant généralement liées) et se trouve indépendante de la distance métal-oxygène ⁽¹¹⁾. Dans plusieurs travaux, on peut trouver des courbes donnant

⁽⁵⁾ R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*. Interscience Pub. Inc., New York, 1948, 1951.

⁽⁶⁾ W. R. BUSING et H. A. LÉVY, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 563.

⁽⁷⁾ A. SMITH et E. C. CREITZ, *J. Research Nat. Bur. Stand.*, 1951, **46**, 145.

⁽⁸⁾ M. MAGAT, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 272.

⁽⁹⁾ C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*. Chapman and Hall, Londres, 1953, 7.

⁽¹⁰⁾ J. D. BERNAL et H. D. MEGAW, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **151**, 384.

⁽¹¹⁾ O. GLEMSER et E. HARTERT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **283**, 111.

la valeur de ν_{OH} en fonction de l'éloignement des oxygènes ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾.

Pour diverses substances contenant des groupements oxhydriles la position des bandes correspondant aux vibrations de déformation est discutée, d'autant qu'elle dépend souvent du couplage avec d'autres oscillations. Nous citons ci-dessous quelques travaux récents contemporains de notre étude. D'après Stuart et Sutherland ⁽¹⁶⁾, qui ont fait porter leurs recherches sur un certain nombre d'alcools, on doit s'attendre à trouver δ_{OH} , pour ces corps, entre 1 500 et 1 000 cm^{-1} et γ_{OH} entre 1 000 et 400 cm^{-1} . Hartert et Glemser ⁽¹⁷⁾, en étudiant la vibration de déformation δ_{OH} pour un certain nombre d'hydroxydes, sels basiques et sels hydratés, ont montré qu'à la différence de la vibration de valence ν_{OH} , δ_{OH} varie à la fois avec la force de la liaison hydrogène et la solidité de la liaison du groupe OH à l'atome métallique X, c'est-à-dire avec la distance X-O. De plus, ils n'ont pu mettre en évidence de bande d'absorption correspondant à δ_{OH} dans un domaine spectral s'étendant jusqu'à 15 μ , pour des hydroxydes présentant seulement de faibles liaisons par pont d'hydrogène. Coblenz ⁽¹⁸⁾ avait fait une remarque semblable en montrant l'absence de bande de déformation vers 1 600 cm^{-1} pour la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et attribuait ce fait à ce que la brucite était un hydroxyde et non un oxyde hydraté qui donnerait la bande de déformation de l'eau vers 1 600 cm^{-1} .

En ce qui concerne la relation entre la valeur de δ_{OH} et la distance O-H...O, à l'inverse de ce que l'on observe pour la vibration de valence ν_{OH} , la fréquence δ_{OH} est augmentée quand il y a liaison hydrogène.

L'eau, H_2O , doit posséder deux vibrations de valence, symétrique et antisymétrique, dans la région de 3 000 à 4 000 cm^{-1} et une vibration

de déformation de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ vers 1 600 cm^{-1} . On peut y ajouter pour le cas de l'eau *liquide* des mouvements de rotation et translation gênées ⁽¹⁹⁾. L'eau dite de *cristallisation*, donne lieu aux bandes d'absorption de l'eau liquide. Ces bandes, surtout celles de vibration de valence, peuvent être déplacées suivant les modes de liaison de l'eau dans les produits considérés ⁽²⁰⁾. Hartert et Glemser ⁽¹⁷⁾ indiquent

⁽¹²⁾ R. C. LORD et R. E. MERRIFIELD, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 166.

⁽¹³⁾ R. E. RUNDIE et M. PARASOL, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1487.

⁽¹⁴⁾ G. C. PIMENTEL et C. N. SEDERHOLM, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 639.

⁽¹⁵⁾ K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6480.

⁽¹⁶⁾ A. V. STUART et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 559.

⁽¹⁷⁾ E. HARTERT et O. GLEMSER, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 746.

⁽¹⁸⁾ W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infrared Spectra*. Vol. 3 : *Infrared Transmission Spectra*, Publication of the Carnegie Institution of Washington, 1906.

⁽¹⁹⁾ J. W. ELLIS, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 582 et 663.

⁽²⁰⁾ J. LECOMTE, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C-53.

l'influence de la « liaison hydrogène » et de la distance métal-eau, sur la position des bandes de déformation ou de rotation gênée de l'eau dans les sels hydratés. Ils attribuent à des mouvements de rotation gênée des bandes observées vers 800 et 300 cm^{-1} pour le chlorure d'aluminium hydraté.

Pour l'interprétation des spectres, il est utile d'utiliser l'effet isotopique, en remplaçant les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. Le changement de masse est accompagné d'une variation d'énergie cinétique et donc de la fréquence de vibration correspondante, particulièrement importante dans ce cas où la masse varie du simple au double. En considérant le groupe OH isolément et de très faibles amplitudes, afin de supposer l'oscillateur harmonique, on a :

$$\nu_{\text{OH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu}, \quad \nu_{\text{OD}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu'} \quad \text{et} \quad \nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = \sqrt{\mu'/\mu} = 1,37.$$

(f , constante de force de rappel ; μ et μ' , masses réduites :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}}, \quad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{1}{m_{\text{D}}};$$

m , masse).

Ce résultat représente un ordre de grandeur du rapport des fréquences expérimentales ; en effet, les causes suivantes peuvent modifier cette valeur :

1) « Liaison hydrogène ». — Lorsqu'il y a liaison par pont d'hydrogène, le déplacement de ν_{OD} est plus faible que celui de ν_{OH} , ce qui donne des rapports $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ d'autant plus faibles que OH est plus fortement lié ⁽²¹⁾. En d'autres termes, cela signifie que la force de rappel diminue moins pour OD que pour OH, c'est-à-dire que O-D se dilate moins que O-H. En ce qui concerne les vibrations de déformation, la « liaison hydrogène » provoque un accroissement de la force de rappel ; le nombre d'ondes de δ_{OD} doit donc moins augmenter que celui de δ_{OH} , et le rapport $\delta_{\text{OH}}/\delta_{\text{OD}}$ sera plus grand.

2) Couplage. — Lorsque deux vibrations présentent une même symétrie et des nombres d'ondes voisins, elles peuvent se coupler, ce qui modifie la position des bandes observées. Un tel couplage peut ainsi exister pour une vibration de OH, mais n'intervient généralement plus pour OD, ou inversement ; le déplacement isotopique est alors plus grand ou plus petit que la valeur attendue.

⁽²²⁾ V. VON KEUSSLER et G. ROSSMY, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellschaft. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 136.

3) **Anharmonicité.** — Le coefficient d'anharmonicité se présente comme différent pour OH et OD, et le rapport des fréquences n'est pas le même suivant que l'on considère les nombres d'ondes correspondant à une amplitude infiniment faible, ou ceux que représentent les mesures directes (avec des amplitudes de vibrations finies). Dans les cas assez rares où la constante d'anharmonicité des vibrations de déformation OH a été envisagée, elle se présente généralement comme assez importante et le remplacement de l'hydrogène par le deutérium conduit à un déplacement de la bande correspondante beaucoup plus réduit que celui prévu par la théorie, sans toutefois qu'une notion de couplage intervienne nécessairement. On peut sans doute expliquer ainsi certains rapports $\delta_{\text{OH}}/\delta_{\text{OD}} = 1,2$.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES OXYDES HYDRATÉS

CHAPITRE PREMIER

Cadmium.

Le produit de la précipitation d'un sel de cadmium par une base est souvent considéré comme l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Cependant, divers auteurs comme Feitknecht ⁽²²⁾ indiquent des sels basiques pouvant, dans certains cas, évoluer vers l'hydroxyde.

1° **Méthodes de précipitation.** — a) A partir du chlorure de cadmium, par la potasse, en versant l'alcali dans la solution du sel, à l'ébullition, jusqu'à pH nettement alcalin, ou en ajoutant le sel à la base. Malgré des lavages répétés à l'eau chaude, ces produits retiennent des ions Cl^- .

b) A partir du nitrate de cadmium, par l'ammoniaque, à ébullition. Le produit ne retient que des traces d'ions NO_3^- . La précipitation est incomplète.

c) Avec l'iodure de cadmium, par la méthode de de Schulten ⁽²³⁾. Nous avons obtenu ainsi un hydroxyde pur, en fines paillettes cristallines à éclat métallique.

⁽²²⁾ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1444 ; W. FEITKNECHT et W. GERBER, *Ibid.*, 1454.

⁽²³⁾ A. DE SCHULTEN, *C. R. Acad. Sc.*, 1885, **101**, 72.

d) Avec le sulfate de cadmium, par la potasse, à ébullition, jusqu'à pH nettement alcalin. En lavant avec soin avec de l'eau chaude et par centrifugation, nous avons obtenu un corps pratiquement pur.

2° Étude thermogravimétrique (fig. 1). — *Courbe a).* — Elle correspond au produit pur. Le poids reste constant jusqu'à 170°. La perte enregistrée ensuite est d'une molécule d'eau par molécule d'oxyde CdO auquel est attribuable le palier final.

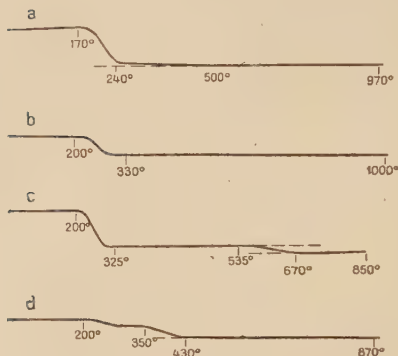


Fig. 1. — Courbes de pyrolyse données par l'oxyde de cadmium hydraté préparé par :

- a) la méthode de de Schulten et précipitation à l'aide de sulfate de cadmium et de potasse ;
- b) précipitation à l'aide de chlorure de cadmium et de potasse en ajoutant le sel à la base ;
- c) précipitation à l'aide de chlorure de cadmium et de potasse en ajoutant la base au sel ;
- d) précipitation à l'aide de nitrate de cadmium et d'ammoniaque.

Courbe b). — L'allure de la courbe est très semblable à la précédente, mais le produit n'a pu être totalement purifié et les mesures ne peuvent donner de résultats valables.

Courbe c). — Après une légère perte d'eau de mouillage, on observe un palier déjà signalé par Duval⁽³⁾, semblable à celui des courbes précédentes et qui subsiste même jusqu'à 200°. Mais on remarque, de plus, un palier intermédiaire entre 325° et 540°. Après le chauffage on recueille sur le couvercle du four de la thermobalance un dépôt blanc de chlorure de cadmium. Ce palier doit donc correspondre à un composé ou mélange : $x\text{CdCl}_2$, $y\text{CdO}$, la perte de poids qui suit, mesurée sur l'enregistrement, étant due au départ du chlorure de cadmium qui se sublime à cette température. Un semi-microdosage de Cl^- , dans le précipité initial, se trouve en accord avec cette remarque. Entre 200° et 325° se situerait donc la perte de l'eau de constitution. Elle est en effet d'une molécule H_2O par molécule de CdO déjà présent à l'état à peu près anhydre à 325°.

Courbe d). — Le produit se déshydrate à partir de 200°, mais vers 250° à 300°, on observe un point d'inflexion très marqué. La recherche à la touche n'a mis en évidence que des traces d'ions NO_3^- dans le précipité de départ. D'autre part, nous verrons plus loin que ce corps, chauffé vers 300°, ne donne lieu, par spectrographie infra-rouge, à

aucune bande dans la région de $3\,500\text{ cm}^{-1}$, attribuable à de l'eau ou des groupements OH, et à cette température la déshydratation de l'hydroxyde est donc pratiquement terminée. Le point d'inflexion doit correspondre à la décomposition du carbonate formé par absorption assez importante du gaz carbonique atmosphérique. Il ne nous est pas possible de séparer, sur la courbe, la perte de l'eau de constitution de celle du CO_2 .

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (voir tableau fig. 16).

— Nous avons enregistré les spectres d'absorption de ces précipités secs, dans la région de $2\,500\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$. Ils présentent tous une bande étroite à $3\,610\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements OH libres. Nous avons parfois observé une petite bande vers $3\,430\text{ cm}^{-1}$, due à une trace d'humidité.

Les produits correspondant au palier de $325^\circ\text{--}540^\circ$ de la courbe (c) et au voisinage du point d'inflexion de la courbe (d) ne donnent lieu à aucune bande dans cette région spectrale, en accord avec les hypothèses émises au cours de l'étude thermogravimétrique.

Les hydroxydes les plus purs ont été examinés entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$. Indépendamment de quelques faibles absorptions, nous remarquons une bande forte et large vers 450 cm^{-1} , une double bande, large et plus ou moins forte suivant la préparation, vers $1\,370\text{--}1\,450\text{ cm}^{-1}$ et la bande étroite de $3\,610\text{ cm}^{-1}$. Il semble apparaître parfois un pointement vers $3\,510\text{ cm}^{-1}$, bien que l'absorption de la vapeur d'eau gêne l'observation.

Remarques. — 1) Pour l'hydroxyde préparé par la méthode de Schulten, nous observons en outre deux bandes faibles, à $3\,205$ et $3\,333\text{ cm}^{-1}$ qui peuvent être des vibrations de combinaison.

2) En plus des préparations indiquées au début de ce chapitre, nous avons essayé de précipiter l'oxyde de cadmium hydraté, par l'ammoniac, en utilisant le sulfate et le chlorure de cadmium comme sels de départ. Les précipitations sont incomplètes et les anions demeurent retenus par le précipité. Les résultats obtenus avec ces corps sont différents des précédents et non constants. On doit avoir affaire à des sortes de sels basiques, de composition variable, donnant des produits de structure également variable, en accord avec un travail de Feitknecht ⁽²²⁾ sur les sels basiques de cadmium.

Utilisation des produits deutérés. — On remarque à côté des bandes précédentes une bande étroite à $2\,660\text{ cm}^{-1}$ et un épaulement vers 370 cm^{-1} . L'échange isotopique n'a pu être poussé suffisamment loin pour permettre la suppression des bandes dues à OH.

Discussion des spectres d'absorption infra-rouge. — La double bande, vers $1\,400\text{ cm}^{-1}$, est attribuable à une carbonatation du préci-

pité. Il n'apparaît du reste pas de nouvelle bande correspondant à son déplacement, pour le produit deutéré. Lorsqu'elle est forte, elle peut être accompagnée par une petite bande vers 850 cm^{-1} , également caractéristique des carbonates.

La bande de 3610 cm^{-1} est due à la vibration de valence de groupements OH pratiquement libres. Elle se déplace, pour le deutéroxyde, à 2660 cm^{-1} , avec le rapport des fréquences normal :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3610/2660 = 1,36.$$

En ce qui concerne la bande de 450 cm^{-1} , on pourrait peut-être lui faire correspondre l'épaule, observé vers 370 cm^{-1} , pour le spectre du deutéroxyde, mais cette absorption reste douteuse, le spectre devenant moins net et les bandes dues à la vapeur d'eau atmosphérique gênant l'observation dans cette région.

4° Diagrammes de rayons X. — Les produits préparés par la méthode de de Schulten et par précipitation avec la potasse et le sulfate de cadmium donnent des diagrammes semblables et en bon accord avec les données de la littérature pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ⁽²⁴⁾. Le produit précipité au moyen d'ammoniaque et de chlorure de cadmium donne un diagramme différent dont un certain nombre de raies correspondent à celles du chlorure de cadmium basique ⁽²⁴⁾.

5° Conclusion. — Il ressort de cette étude que la meilleure méthode pour obtenir $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pur est celle de de Schulten. Le produit ainsi obtenu ne se carbonate qu'assez lentement. Néanmoins la précipitation avec la potasse et le sulfate de cadmium se montre satisfaisante, à condition de laver avec soin le précipité.

En ce qui concerne les corps qui retiennent des ions étrangers, il faut distinguer ceux pour lesquels le spectre infra-rouge se trouve identique à celui de l'hydroxyde pur et ceux pour lesquels il est transformé. Dans le premier cas, par exemple pour le précipité obtenu avec la potasse et le chlorure, les anions retenus doivent être adsorbés sans changer les distances entre les oxhydriles de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$, alors que dans le second cas, correspondant aux précipitations avec l'ammoniaque et le chlorure ou le sulfate dont nous avons parlé dans les remarques, les ions retenus apportent une perturbation dans le réseau cristallin, comme le confirme le diagramme de rayons X.

Dans l'étude des vibrations des atomes d'hydrogène, dans l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$, nous n'avons pas observé, en accord avec Hartert et

⁽²⁴⁾ Cumulative alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. American Soc. for testing materials, Philadelphie.

Glemser ⁽²⁵⁾, la vibration de déformation δ_{OH} dans laquelle H vibre dans le plan Cd-O-H.

Nous reviendrons sur l'interprétation de la bande de 450 cm^{-1} dans la troisième partie.

CHAPITRE II

Nickel.

Il est connu que l'oxyde de nickel hydraté, précipité par un alcali fixe, dans une solution d'un sel de nickel, retient l'alcali et l'anion. Certains auteurs ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾, qui ont étudié la précipitation à partir du sulfate de nickel, considèrent la formation de sels basiques évoluant plus ou moins lentement vers l'hydroxyde. Teichmann ⁽²⁸⁾ obtient l'hydroxyde pur en redissolvant le précipité dans l'ammoniaque concentrée et en reprecipitant par ébullition.

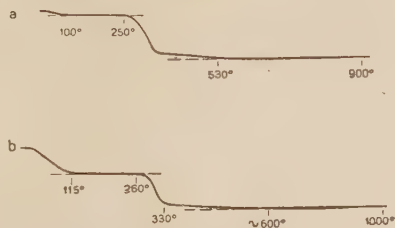
1° Méthodes de précipitation. — *a)* Par l'ammoniaque : nous avons ajouté soit un excès d'ammoniaque à une solution à 1/1,5 p. 100 de nitrate de nickel, soit une solution de chlorure à un excès d'ammoniaque. On reprécipite, quoique incomplètement, l'oxyde de nickel hydraté, par ébullition. Le produit est très fin, vert-jaune, peu carbonaté, mais retient de petites quantités d'anions.

b) Par la potasse ou la soude, à l'ébullition, en utilisant le chlorure, le nitrate ou le sulfate de nickel, soit en versant l'alcali dans la solution saline, soit en ajoutant le sel à la base. Nous avons également opéré en additionnant de potasse la solution ammoniacale d'hydroxyde de nickel. Les précipités sont gélatineux, vert pomme, et se carbonatent facilement. Ils retiennent les anions en quantité peu importante.

2° Étude thermogravimétrique (fig. 2). — *Courbe (a).* — Après la perte d'un peu d'humidité, on observe un palier horizontal jusqu'à 250° ,

Fig. 2. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde de nickel hydraté.

- a)* Précipitation par ébullition de la solution ammoniacale ;
b) précipitation par la potasse ou la soude.



⁽²⁵⁾ O. GLEMSER et E. HARTERT, *Naturwissenschaften*, 1953, **40**, 552.

⁽²⁶⁾ J. HEUBEL, *Ann. Chim.*, 1949, **4**, 699.

⁽²⁷⁾ G. N. DOBROKHOTOV, *Zh. priklad. Khim.*, 1954, **27**, 1056.

⁽²⁸⁾ TEICHMANN, *Ann.*, 1870, **17**, 156.

correspondant à la composition $\text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Vers 500° la déshydratation de l'hydroxyde se trouve pratiquement terminée, mais il faut poursuivre la calcination pour éliminer les dernières traces d'eau.

Courbe (b). — L'allure générale est la même, mais le palier, observé vers 200° et correspondant à $\text{Ni}(\text{OH})_2$, présente généralement une pente faible. En effet le précipité est gélatineux et l'eau de mouillage s'élimine plus lentement.

Remarque. — La différence de poids, entre le palier de 200° et celui de l'oxyde final, est parfois légèrement supérieure à 18 g par molécule-gramme de NiO , par suite, vraisemblablement, du dégagement des quelques impuretés retenues par le précipité. Nous signalons en particulier que pour le produit préparé à l'aide du sulfate de nickel, le palier de l'oxyde anhydre n'apparaît qu'au voisinage de 1000° , les ions SO_4^{--} n'étant éliminés qu'après 700° .

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (fig. 3). — En négligeant quelques faibles absorptions, on observe, pour les produits secs,

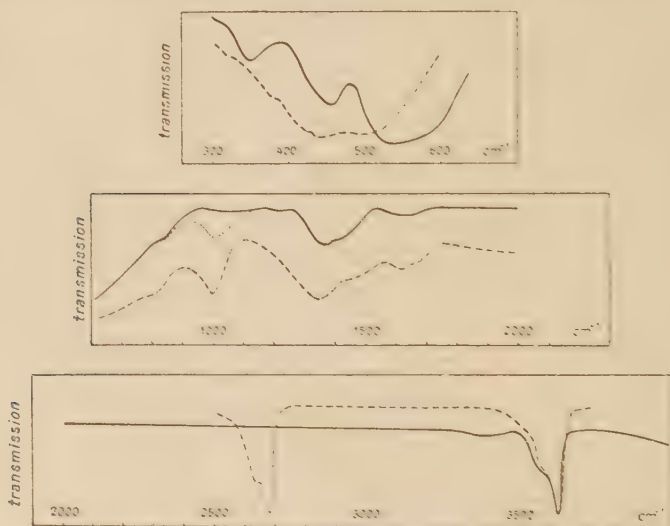


Fig. 3. — Spectres d'absorption infra-rouge.
— $\text{Ni}(\text{OH})_2$, --- produit partiellement deutéré, bande observée seulement sur quelques spectres de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

trois bandes à 350 , 455 et 530 cm^{-1} , une bande, vers 1000 cm^{-1} , qui n'apparaît pas toujours bien que nous ne puissions pas l'associer plus particulièrement à un mode de préparation, une bande double et large

vers $1\,375\text{--}1\,420\text{ cm}^{-1}$, une bande étroite à $3\,630\text{ cm}^{-1}$ accompagnée d'un petit pointement vers $3\,570\text{ cm}^{-1}$.

Note. — Le produit précipité à partir du sulfate de nickel n'a pas été examiné entre 300 et $2\,000\text{ cm}^{-1}$.

Utilisation des produits deutérés. — En plus des bandes précédentes dues à l'hydroxyde « léger » encore présent, on remarque une bande étroite à $2\,680\text{ cm}^{-1}$ accompagnée d'un pointement à $2\,640\text{ cm}^{-1}$. Vers 410 cm^{-1} , l'observation d'un épaulement est gênée par la bande de 440 cm^{-1} , déjà obtenue avec l'hydroxyde et par l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique et reste douteuse. L'enregistrement n'est pas très net, mais les bandes de 350 et 530 cm^{-1} semblent très affaiblies. A 820 cm^{-1} , la bande est assez faible et peut provenir de la carbonatation.

Discussion des spectres d'absorption infra-rouge. — On attribue sans difficulté la bande de $3\,630\text{ cm}^{-1}$ à la vibration de valence des groupements OH pratiquement libres : $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3\,630/2\,680 = 1,35$.

L'absorption de la région de $1\,400\text{ cm}^{-1}$ doit être due à une légère carbonatation du précipité, chimiquement vérifiée.

L'interprétation des autres bandes se montre beaucoup plus délicate, étant donné les doutes subsistant. Il est difficile d'attribuer l'absorption, observée parfois vers $1\,000\text{ cm}^{-1}$, à des ions adsorbés, car elle apparaît pour des produits préparés avec des réactifs différents.

Dans la région de $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, l'épaulement observé vers 410 cm^{-1} pour le produit deutéré pourrait correspondre au déplacement de la bande de 530 cm^{-1} , le rapport des fréquences de $1,3$ conduirait alors à attribuer celle-ci à une vibration de l'atome d'hydrogène. Pour les bandes de 350 et 455 cm^{-1} ; on ne peut mettre en évidence de déplacement par deutération.

Nous essaierons, dans la troisième partie, d'apporter quelques éclaircissements sur ces interprétations, par comparaison des résultats obtenus avec les différents oxydes hydratés étudiés.

Remarque. — L'hydroxyde précipité par la potasse ou la soude absorbe rapidement l'humidité et le gaz carbonique atmosphériques. Cette absorption est sans doute attribuable à un peu d'alcali retenu par le produit.

4° Diagramme de rayons X. — Il se montre en accord avec les données de la littérature pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁽²⁴⁾.

5° Conclusions. — Les résultats, donnés dans ce chapitre, sont indépendants de l'anion associé au sel de départ et par les méthodes employées, on prépare l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cet hydroxyde peut retenir de petites quantités d'ions étrangers, mais ils se trouvent

adsorbés de telle sorte qu'ils ne perturbent pas les positions respectives des groupements OH dans le réseau cristallin.

La reprécipitation de l'hydroxyde, par ébullition de sa solution fortement ammoniacale, est préférable. La préparation à l'aide de potasse conduit à des produits de structure semblable, d'après les spectres infra-rouges, mais plus difficiles à filtrer et à sécher.

Nous reportons nos conclusions, sur le spectre de vibration de l'hydroxyde de nickel, à la troisième partie de ce travail.

CHAPITRE III

Magnésium.

En ce qui concerne l'oxyde de magnésium hydraté, il est généralement considéré comme l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Heubel (26), qui a étudié les précipités obtenus par addition de soude dans des solutions de sulfate de magnésium, n'a pu mettre en évidence la formation de sels basiques et ne signale que l'adsorption de traces d'anion par l'hydroxyde.

1° Méthodes de préparation. — a) Action de l'eau, à chaud, sur l'oxyde MgO .

b) Méthode de de Schulten (23). L'hydroxyde s'obtient ainsi sous forme d'une poudre blanche et ne retient que des traces d'ions Cl^- .

2° Étude thermogravimétrique (fig. 4). — Les produits se décomposent à partir de 300° . On atteint le palier de l'oxyde anhydre vers

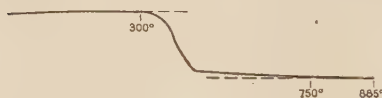


Fig. 4.
Courbe de pyrolyse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

750° - 800° . Les calculs donnent bien la composition $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour le palier de début, avec le corps préparé par la méthode de de Schulten.

Dans le cas de la préparation a) la perte mesurée sur la courbe se trouve plus ou moins inférieure à une molécule d'eau par molécule d'oxyde MgO , par suite d'une hydratation incomplète de la magnésie par ce procédé.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (fig. 5). — On observe une bande bien nette, moyenne, à 365 cm^{-1} , une bande forte et large, vers 450 cm^{-1} , une bande forte à 680 cm^{-1} , une absorption dans la

région de 1400 cm^{-1} , mais assez faible et presque inexistante pour le produit fraîchement préparé par la méthode de de Schulten. Dans la région de $3\text{ }\mu$, on trouve une bande forte et étroite à 3700 cm^{-1} , un pointement à 3640 cm^{-1} et une petite bande à 3270 cm^{-1} .

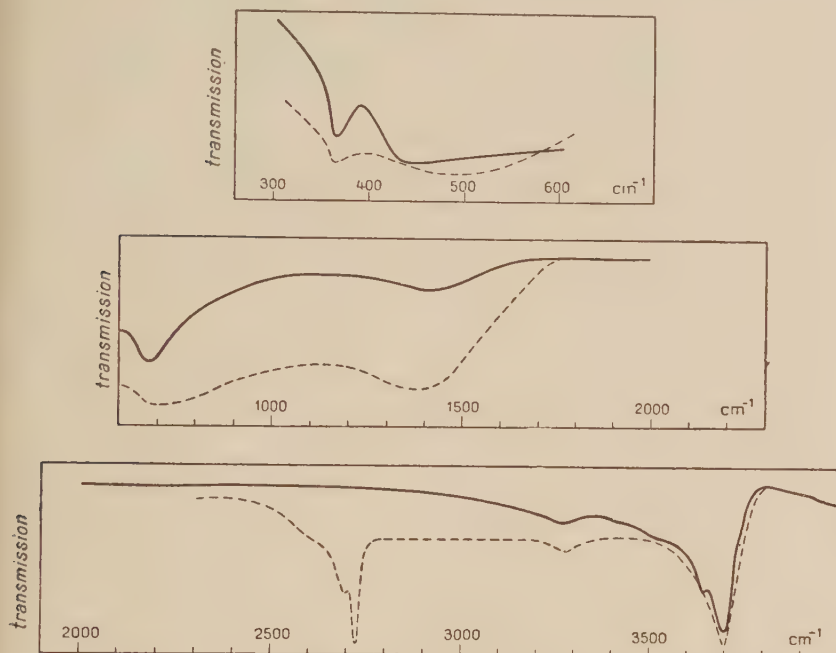


Fig. 5. — Spectres d'absorption infra-rouge de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de l'hydroxyde de magnésium partiellement deutéré.
(— $\text{Mg}(\text{OH})_2$, - - - produit deutéré).

Utilisation du deutéroxyde. — Il apparaît une bande à 2725 cm^{-1} , accompagnée d'un pointement à 2700 cm^{-1} . Le reste du spectre se présente pratiquement inchangé, quoique la bande de 450 cm^{-1} semble se déplacer vers les fréquences plus élevées, et, si dans certaines régions, on peut envisager de légers épaulements, l'observation en est trop douteuse pour pouvoir les signaler.

Discussion. — Nous attribuons l'absorption de 1400 cm^{-1} à une légère carbonatation du précipité. La bande de 3700 cm^{-1} , se déplaçant à 2725 cm^{-1} par deutération, est caractéristique de la vibration de valence de groupements OH libres, avec le rapport des fréquences attendu :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3700/2725 = 1,36.$$

En ce qui concerne les bandes de 365 , 450 et 680 cm^{-1} , on s'attendrait, si elles étaient dues à des vibrations de l'atome d'hydrogène, à observer leur déplacement respectivement au voisinage de 300 , 360 et 530 cm^{-1} . Nous devons alors faire les remarques suivantes :

1° Le spectromètre utilisé ne nous permet pas d'enregistrer une bande à 300 cm^{-1} qui est l'extrême limite de la région spectrale étudiée.

2° Il existe déjà une bande à 365 cm^{-1} pour l'hydroxyde, et elle se superposerait donc à celle de 360 cm^{-1} du deutéroxyde, puisque la deutération n'est que partielle.

3° La bande de 450 cm^{-1} est très forte et large et gêne l'observation d'une bande, peut être plus faible, vers 530 cm^{-1} . La superposition de ces deux absorptions pourrait expliquer le déplacement apparent de la bande de 450 cm^{-1} , car il semble difficile d'envisager ici un effet de couplage. Ainsi, nous ne devons pas dire, *a priori*, que les bandes de 365 , 450 et 680 cm^{-1} ne sont pas attribuables à des vibrations de OH ; l'effet isotopique ne peut pas être utilisé pour leur interprétation. Nous reviendrons sur l'attribution de ces bandes, dans la troisième partie de notre travail, en comparant les spectres des différents hydroxydes étudiés.

L'analyse thermogravimétrique et le spectre de la région de $3\text{ }\mu$, nous permettent d'indiquer que le produit correspond bien à $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les bandes observées dans les autres domaines spectraux ne peuvent être dues à des impuretés, la carbonatation mise à part, d'autant que la brucite donne les mêmes résultats.

CHAPITRE IV

Calcium.

1° Méthodes de préparation de l'oxyde de calcium hydraté. —

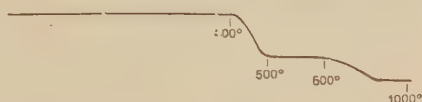
a) Précipitation par addition d'un grand excès de potasse N à une solution de chlorure de calcium. Le précipité, lavé avec l'alcool est pratiquement exempt d'ions Cl^- et K^+ .

b) Hydratation de l'oxyde CaO , soit par contact d'eau liquide, soit par abandon en présence de vapeur d'eau. Même en opérant dans un caisson hermétique garni d'amiante sodée, le produit se carbonate en partie.

2° Étude thermogravimétrique (fig. 6). — Un palier horizontal jusqu'à 400° correspond à l'hydroxyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ou oxyde monohydraté CaO , H_2O), accompagné d'un peu de carbonate CaCO_3 . Vers 500° - 600° , un deuxième palier horizontal peut être observé, après la perte de l'eau de constitution. On l'attribue à l'oxyde CaO résultant de

la déshydratation et au carbonate qui n'est pas encore décomposé. Le carbonate se dissocie ensuite et le dernier palier correspond à

Fig. 6.
Courbe de pyrolyse
de l'oxyde de calcium hydraté.



l'oxyde CaO . La température du début de ce palier varie avec la quantité de carbonate présent, c'est-à-dire avec la durée de l'élimination du gaz carbonique.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons enregistré le spectre entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$, pour l'hydroxyde obtenu par action de l'eau sur l'oxyde CaO (fig. 7).

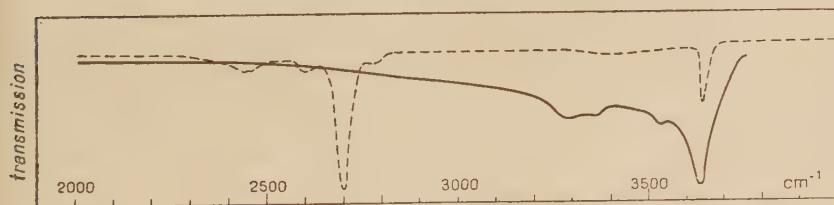
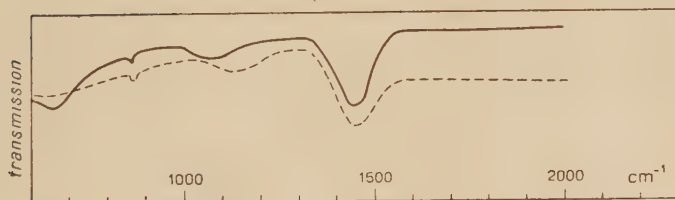
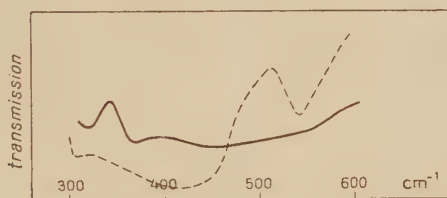


Fig. 7. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— hydroxyde de calcium ;
- - - produit partiellement deutéré.

Dans la région de $3\text{ }\mu$, on observe, à côté de la bande forte et étroite de $3\,640\text{ cm}^{-1}$, un épaulement à $3\,530\text{ cm}^{-1}$ et une bande plus faible, double, à $3\,300$ et $3\,363\text{ cm}^{-1}$. Cette bande persiste si, après séchage du

produit, la cuve est faite en caisson garni d'anhydride phosphorique, pour éviter une absorption d'humidité. Dans les autres régions du spectre, les bandes se présentent généralement larges et difficiles à pointer avec exactitude. Certaines ne sont pas nettes et doivent être indiquées avec quelques réserves. Mises à part les bandes de $1\,450$ et 865 cm^{-1} attribuables au carbonate de calcium formé par absorption de gaz carbonique atmosphérique, on remarque : une petite bande, large, vers $1\,090\text{ cm}^{-1}$, une bande, moyenne, à 650 cm^{-1} , trois bandes, parfois mal définies, à 320 , 370 et environ 450 cm^{-1} .

Utilisation des produits deutérés. — Nous avons préparé le deutéroxyde de calcium par action, à ébullition, d'un peu d'eau lourde sur l'oxyde de calcium, l'opération étant répétée après évaporation jusqu'à sec. Cette préparation a été effectuée en caisson hermétique, desséché au préalable.

L'intensité respective des bandes de la région de $3\text{ }\mu$ montre que la proportion de deutéroxyde est nettement plus élevée par cette méthode que par la réaction d'échange utilisée dans les chapitres précédents.

D'une part, on observe l'apparition d'une bande étroite et forte à $2\,695\text{ cm}^{-1}$, d'une bande faible vers $2\,435$ - $2\,455\text{ cm}^{-1}$ et d'une bande moyenne à 540 cm^{-1} . D'autre part, la bande de $3\,640\text{ cm}^{-1}$ se montre très affaiblie par rapport au spectre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, celles de 650 et 370 cm^{-1} ne sont pas nettes.

Discussion. — La bande de $3\,640\text{ cm}^{-1}$, due à la vibration de valence de groupements OH libres, se déplace donc à $2\,695\text{ cm}^{-1}$, avec un rapport de fréquences de $1,35$. L'absorption pointée vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$ semble bien se déplacer au voisinage de $2\,445\text{ cm}^{-1}$, le rapport de ces fréquences étant également de l'ordre de $1,35$. Cette bande peut être comparée à celle observée à $3\,270\text{ cm}^{-1}$ pour l'hydroxyde de magnésium. Il ne semble pas que cette absorption puisse être attribuée à de l'eau d'hydratation, à la fois parce que la fréquence serait un peu faible et qu'elle persiste lorsque la cuve est faite en caisson desséché. Il semble également peu probable qu'elle soit produite par la vibration de valence de groupements OH associés par « liaison hydrogène », étant donné ce que l'on sait de la structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ d'après les données des diagrammes de rayons X ⁽¹⁰⁾ et elle doit plutôt correspondre à une vibration de combinaison de la vibration de valence OH avec une oscillation de basse fréquence également due à OH (voir 3^e partie et Petch et Megaw ⁽²⁹⁾).

Le deutéroxyde donne une bande à 540 cm^{-1} qui correspond bien au déplacement de celle de 650 cm^{-1} : $650/540 = 1,2$. Ce rapport, assez faible, pouvant s'expliquer probablement par la forte anharmonicité des vibrations (voir 1^{re} partie). L'absorption de 650 cm^{-1} est donc attri-

(²⁹) H. E. PETCH et H. D. MEGAW, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, 44, 744.

buable à une vibration OH, sans doute la vibration de déformation plane δ_{OH} .

Nous n'observons pratiquement plus la bande de 370 cm^{-1} pour le deutéroxyde et bien que nous ne puissions voir son déplacement, elle est probablement due à la vibration de déformation gauche γ_{OH} .

Nous ne pouvons rien dire en ce qui concerne les bandes de 320 , 450 et 1090 cm^{-1} .

CHAPITRE V

Cuivre (bivalent).

Différents auteurs ont étudié les précipités obtenus par action de potasse ou de soude sur un sel cuivrique. Entre autres, Spring et Lucion ⁽³⁰⁾ ont envisagé la formation de l'hydrate $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, van Bemmelen ⁽³¹⁾ a considéré les produits comme des gels de composition non définie. Heubel ⁽²⁶⁾ et Lepore ⁽³²⁾ ont obtenu des sels basiques en ajoutant de la soude ou de la potasse à une solution cuivrique, et l'hydroxyde en opérant inversement. Sans parler du noircissement du produit on arriverait à l'hydroxyde par addition d'un grand excès de soude au sel de cuivre. Pélégot ⁽³³⁾ a préparé le produit correspondant à la composition $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par action d'un alcali en présence d'un excès d'ammoniaque.

Par l'emploi de méthodes très variées, nous avons voulu poursuivre cette étude, afin de mettre en évidence l'influence du choix de la base, du sel de cuivre et du mode opératoire, sur la constitution des précipités obtenus. En utilisant les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de la spectrographie d'absorption infra-rouge dans la région de $3\text{ }\mu$, nous avons fait certaines observations sur ces produits. Ensuite nous avons étudié d'une manière plus approfondie les spectres d'absorption entre 300 et 4000 cm^{-1} dans les cas où l'on obtient l'hydroxyde pur.

1^o Méthodes de préparation de l'oxyde de cuivre hydraté. —

A) A partir du sulfate de cuivre. — La précipitation a été produite :

— α) par addition de potasse, en solution normale, à froid. On a laissé décanter à l'abri de la lumière et évité un excès d'alcali afin d'empêcher la déshydratation du précipité et sa transformation en oxyde brun ;

⁽³⁰⁾ W. SPRING et M. LUCION, *Z. Anorg. Chem.*, 1892, **2**, 195.

⁽³¹⁾ VAN BEMMELEN, *Z. Anorg. Chem.*, 1894, **5**, 468.

⁽³²⁾ A. LEPORE, *Anales Asoc. quim. y farm. Uruguay*, 1946, **48**, 5.

⁽³³⁾ M. E. PÉLIGOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1861, **53**, 209.

— β) par l'ammoniaque, à chaud, en évitant l'excès de réactif qui redissout le précipité ;

— γ) par action d'ammoniac gazeux, d'après la méthode de Trombe ⁽³⁴⁾ ;

— δ) à l'aide d'hexaméthylènetétramine ⁽³⁵⁾, à ébullition ;

— ε) par hydrolyse, en utilisant l' α -picoline ⁽³⁶⁾, à l'ébullition, en présence de sulfate d'ammonium, après neutralisation de la solution cuivrique ;

— φ) par hydrolyse avec du nitrite de sodium ⁽³⁷⁾, à chaud.

Les produits, verts à vert-bleu, retiennent les ions SO_4^{--} d'une manière importante, alors que les liqueurs de lavage ne les entraînent plus. Notons que la précipitation du cuivre est parfois incomplète.

B) **A partir du chlorure de cuivre.** — Par des méthodes semblables aux précédentes, nous avons employé les réactifs suivants : potasse, ammoniaque, hexaméthylènetétramine, nitrite de sodium, α -picoline en présence de chlorure d'ammonium, diéthylaniline en solution à 20 p. 100 dans l'alcool en présence de chlorure d'ammonium. Les produits, verts à vert-bleu, retiennent les ions Cl^- .

C) **A partir du nitrate de cuivre.** — Les précipitations ont été produites par l'ammoniaque, à froid, par l'hexaméthylènetétramine à froid, et par la potasse en solution N. Le produit bleu-vert obtenu par ces méthodes retient les ions NO_3^- . Il se décompose facilement et il est nécessaire d'opérer à froid et avec précautions.

D) **A partir d'acétate de cuivre.** — Nous avons précipité l'oxyde de cuivre hydraté à l'aide d'ammoniaque ou de potasse, à froid et en opérant avec précautions, car le produit se décompose facilement comme dans le cas précédent. Le corps obtenu est bleu. Il semble ne retenir que faiblement les ions acétiques.

E) **Autres méthodes.** — a) Addition de potasse à 4 p. 100 dans la liqueur de Schweitzer ⁽³³⁾ préparée à partir d'une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique.

b) Addition de sulfate ou nitrate cuivrique à de la potasse à 4 p. 100 en opérant dans la glace et avec précautions ⁽³⁰⁾ ⁽³²⁾.

Les produits obtenus par ces deux procédés sont bleus et ne retiennent que des traces d'ions étrangers. Les anions sont éliminés plus facilement par la première méthode.

⁽³⁴⁾ F. TROMBE, *C. R. Ac. Sc.*, 1942, **245**, 539.

⁽³⁵⁾ A. HEMMELER, *Ann. Chim. Applicata*, 1936, **26**, 237.

⁽³⁶⁾ E. A. OSTROUMOV et B. N. IVANOV-EMIN, *Zavodskaya Lab.*, 1945, **11**, 386.

⁽³⁷⁾ F. P. TREADWELL, *Manuel de Chimie Analytique*. Dunod, Paris, 1920, **2**, 86.

2° Étude thermogravimétrique et spectrographie d'absorption dans la région de $3\ \mu$ (fig. 8 et 9). — En ce qui concerne les précipitations par addition d'une base à un sel de cuivre, on remarque que les enregistrements thermogravimétriques dépendent seulement de l'anion associé au sel de départ quel que soit le réactif précipitant. Les produits obtenus par les deux autres méthodes (E) citées ci-dessus donnent un seul type de courbe, indépendamment du sel de cuivre utilisé.

Il en est de même pour les spectres d'absorption infra-rouge obtenus dans la région de $3\ \mu$.

Dès la première observation, nous voyons donc :

— a) l'influence prépondérante de l'anion retenu par le précipité, sur la structure du produit,

— b) le peu d'effet de la nature de la base employée,

— c) la similitude des résultats obtenus avec les corps précipités par action d'une base sur une solution d'acétate cuivrique, ou par addition de potasse à la liqueur de Schweitzer, ou en ajoutant un sel de cuivre à la potasse.

Considérons successivement les différents types de précipités.

Type 1) Produits obtenus par les méthodes (E). — Nous avons vu que les corps obtenus par ces méthodes sont pratiquement exempts d'anions. Leur courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 1) présente un palier proche de l'horizontale vers $110^\circ/150^\circ$ qui s'accorde bien avec la formule $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Les produits séchés vers $100^\circ/150^\circ$, bleus à bleu-vert, donnent lieu à deux bandes d'absorption infra-rouge, à $3\ 312$ et $3\ 575\ \text{cm}^{-1}$ (fig. 9, n° 1). Celle de $3\ 575\ \text{cm}^{-1}$ est étroite et caractéristique de groupements OH assez libres. En ce qui concerne celle de $3\ 312\ \text{cm}^{-1}$, elle ne peut pas correspondre à un peu d'eau de mouillage retenue qui devrait donner une bande au voisinage de $3\ 380\text{--}3\ 400\ \text{cm}^{-1}$. Cette dernière apparaît du reste lorsqu'on enregistre le spectre du produit encore humide. Il

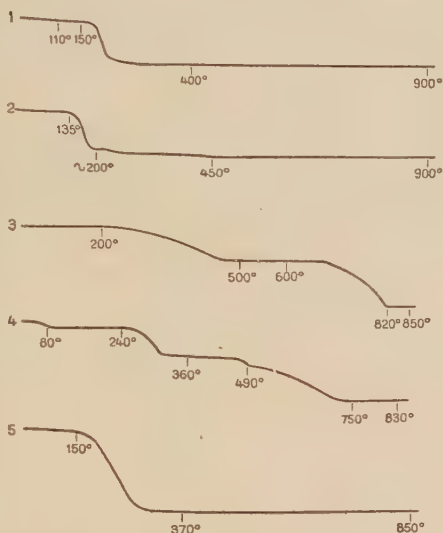


Fig. 8. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde de cuivre hydraté précipité : types 1, 2, 3, 4 et 5.

semble également difficile de l'attribuer à de l'eau de cristallisation, l'analyse thermogravimétrique ne permettant pas d'envisager un hydroxyde hydraté. Une formule mixte $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , H_2O semble peu probable. Nous pensons donc que la bande de $3\,312\text{ cm}^{-1}$ est due à des groupements OH associés par pont d'hydrogène.

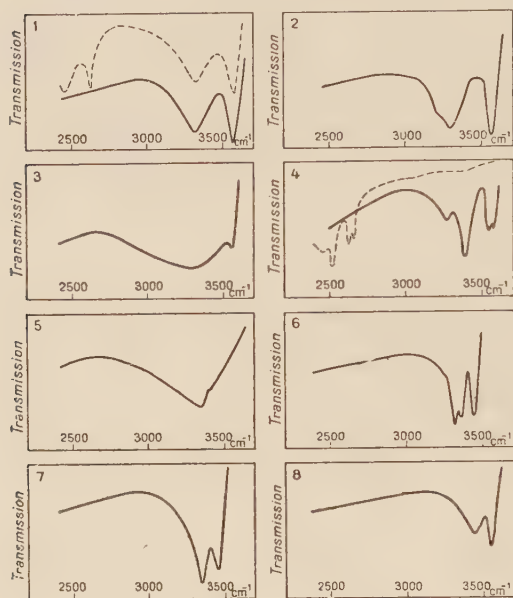


Fig. 9. — Spectres d'absorption infra-rouge.

1. Oxyde de cuivre hydraté précipité, type 1.
 2. Type 2 avec l'ammoniaque.
 3. Type 2 avec la potasse.
 4. Type 3, produit séché vers 100° .
 5. Type 3, produit chauffé vers 500° à 600° .
 6. Type 4, produit séché vers 100° .
 7. Type 4, produit chauffé vers 360° .
 8. Type 5, produit séché vers 100° .
- (- - - spectres des produits deutérés).

Nous avons préparé le deutéroxyde de cuivre correspondant. A côté des deux bandes précédentes, nous en observons deux autres, semblables, dues aux vibrations de l'atome de deutérium, les rapports des fréquences étant de :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3\,575/2\,632 = 1,36 \quad \text{et} \quad \nu'_{\text{OH}}/\nu'_{\text{OD}} = 3\,312/2\,462 = 1,345.$$

Type 2) Produits obtenus par addition d'une base à une solution d'acétate cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 2) présente une pente assez faible au voisinage de 100° , mais on n'obtient pas de palier franchement horizontal, même lorsque le précipité a été séché au préalable vers 100° . On remarque, en général, un point d'inflexion ou un petit palier, vers 200° , qui provient peut-être d'un peu d'acétate retenu qui se décomposerait à cette température. Compte tenu de cette impureté, présente en faible quantité, la perte de poids enregistrée à partir de 100° pour atteindre l'oxyde anhydre correspond à une molécule d'eau par molécule d'oxyde CuO .

Le spectre d'absorption infra-rouge du produit précipité par l'ammoniaque (fig. 9, n° 2) est identique à celui de l'hydroxyde pur étudié ci-dessus. Lorsque le corps est précipité par la potasse, le spectre (fig. 9, n° 3) est comparable mais la bande de $3\,565\text{ cm}^{-1}$ est moins nette et vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$ on observe une bande large et forte ; il semble que ce produit soit moins bien défini que celui préparé à l'aide d'ammoniaque.

Type 3) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de sulfate cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 3) présente deux paliers horizontaux avant celui qui correspond à l'oxyde CuO . Le premier apparaît après l'élimination d'un peu d'eau de mouillage et persiste jusque vers 200° . L'autre s'observe entre 500 et 650° environ. Les pertes de poids, mesurées sur les enregistrements et rapportées à une molécule-gramme d'oxyde CuO final, sont en moyenne de 36 g à partir du premier palier et de $20,3\text{ g}$ à partir du second. Ces résultats, insuffisants pour nous permettre de dire que nous avons des composés parfaitement définis, nous conduisent cependant à penser que ces précipités sont des sels basiques de composition à peu près constante. Ils pourraient avoir une formule voisine de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, à la température du premier palier, x étant d'environ $1/2$, et de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ à la température du deuxième palier. Un dosage semi-micro-chimique du sulfate est en assez bon accord avec cette hypothèse.

Les produits secs donnent lieu à 4 bandes d'absorption (fig. 9, n° 4), à $3\,280\text{ cm}^{-1}$ moyenne, à $3\,390\text{ cm}^{-1}$ forte et à $3\,555$ et $3\,580\text{ cm}^{-1}$, assez fortes. Le produit deutéré donne 4 bandes semblables, déplacées à $2\,444$, $2\,516$, $2\,632$ et $2\,647\text{ cm}^{-1}$, les rapports des fréquences étant de $1,34$ à $1,35$.

La double bande à $3\,555\text{--}3\,580\text{ cm}^{-1}$ est vraisemblablement attribuable à des groupements OH assez libres. L'interprétation des deux autres bandes est plus délicate. Elles sont dues à des vibrations de valence de l'atome d'hydrogène, étant donné leur position et leur déplacement par deutération. On pourrait attribuer celle de $3\,280\text{ cm}^{-1}$ à des groupes OH associés et celle de $3\,390\text{ cm}^{-1}$ à de l'eau, mais aussi les faire correspondre au dédoublement de la vibration de valence des groupes OH associés, par couplage dans la maille, ou à des groupements OH présentant deux ponts d'hydrogène différents. Il est difficile dans la région de $3\text{ }\mu$ de distinguer entre groupements OH et eau de cristallisation, cette dernière pouvant donner lieu à des bandes de positions variées par rapport à celle de $3\,390\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'eau liquide ⁽²⁰⁾ ⁽³⁸⁾.

Lorsque ces précipités sont chauffés jusqu'à la température du deuxième palier de la courbe de thermolyse, ils deviennent bruns à

⁽³⁸⁾ O. GLEMSER et E. HARTERT, *Naturwissenschaften*, 1955, **42**, 534.

noirs et leur spectre infra-rouge (fig. 9, n° 5) ne présente plus qu'une bande d'absorption vers $3330\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$, vraisemblablement attribuable à un peu d'eau. Ces produits bruns évoluent par vieillissement et leur spectre infra-rouge est différent suivant leur âge.

Type 4) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de chlorure cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 4) présente 2 paliers parfois un peu inclinés vers $100/200^\circ$ et 350° et un point d'inflexion vers 490° , avant le palier correspondant à l'oxyde final. Il est difficile de donner la composition de la substance en chacun de ces points remarquables car les pertes de poids pour atteindre l'oxyde CuO ne sont pas constantes. Les ions Cl^- sont souvent chassés en entraînant avec eux des ions Cu^+ et l'on retrouve alors un dépôt vert sur le couvercle du four, après chauffage. Cependant, par rapport au précipité sec, correspondant au premier palier, les pertes de poids mesurées sont pratiquement constantes entre les deux premiers paliers et entre le premier palier et le point d'inflexion et respectivement de 13 p. 100 et 18 p. 100. Les mesures sont variables entre le point d'inflexion et le palier final. Deux dosages nous indiquent que la quantité d'ions chlore retenus par le précipité est d'environ 15 p. 100 en poids. Une formule telle que $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, conviendrait ainsi assez bien au premier palier de la courbe thermogravimétrique, l'eau de constitution de l'hydroxyde étant éliminée jusqu'au 2^e palier et l'eau supplémentaire, eau de cristallisation, jusqu'au point d'inflexion de 490° . On observe ensuite la décomposition du chlorure s'accompagnant d'une perte de substance variable.

Le spectre d'absorption des produits secs (fig. 9, n° 6) présente trois bandes fortes et étroites. Une interprétation assez probable attribuerait la bande de 3315 cm^{-1} à des groupements OH associés par pont d'hydrogène et celles de 3355 et 3445 cm^{-1} à de l'eau de cristallisation, ces dernières subsistant pour le produit chauffé à 360° . Ces explications s'accordent avec les hypothèses formulées au cours de l'étude thermogravimétrique.

Type 5) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de nitrate cuivrique. — La courbe de thermolyse (fig. 8, n° 5) ne présente qu'un palier généralement en pente faible, vers $100/150^\circ$. On obtient l'oxyde CuO à partir de 400° environ. La perte de poids, de l'ordre de 40 g par mole de CuO , correspond à la fois à l'élimination de l'eau de constitution et à la décomposition du nitrate. La formule du sel basique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour le précipité, serait en accord avec ces mesures.

Le spectre d'absorption infra-rouge (fig. 9, n° 8) du produit sec, présente une bande étroite à 3550 cm^{-1} qu'on attribue à des groupements OH assez libres et une bande (ou peut-être deux non séparées) à $3430\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$, due à de l'eau ou à des groupements OH associés.

3^e Étude du spectre infra-rouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} pour l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ préparé par les méthodes (E). — Nous observons (fig. 10) les deux bandes de la région de 3 μ dont nous avons parlé précédemment, une double bande, large, vers 1 375-1 460 cm^{-1} , vraisemblablement attribuable à une carbonatation du précipité et six autres bandes aux fréquences plus faibles : 915 cm^{-1} (forte), 685 cm^{-1} (forte), 610, 516 et 477 cm^{-1} (moyennes) et 418 cm^{-1} (forte).

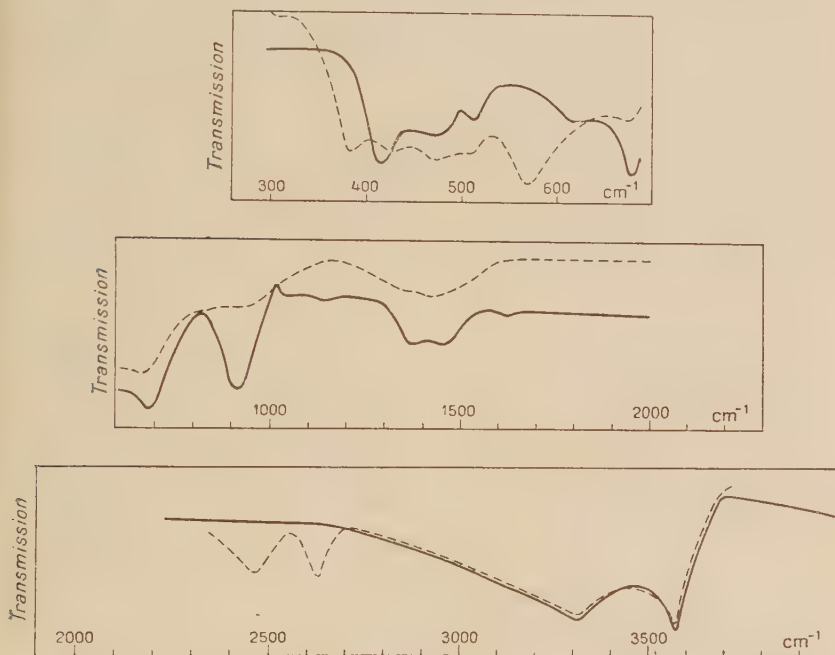


Fig. 10. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— hydroxyde de cuivre ;
 - - - produit partiellement deutéré.

Pour le deutéroxyde, on observe le déplacement des bandes de la région de 3 μ (voir ci-dessus) et l'apparition de deux bandes fortes à 570 et 385 cm^{-1} (ou 430, voir la troisième partie).

La bande de 570 cm^{-1} correspond au déplacement de celle de 685 cm^{-1} (rapport des fréquences 1,2) et celle de 385 ou 430 cm^{-1} vraisemblablement au déplacement de l'absorption de 477 ou 516 cm^{-1} , le rapport des fréquences étant également de l'ordre de 1,2. Les bandes de 685 et 477 ou 516 cm^{-1} sont donc attribuables à des vibrations de déformation de OH, déformation plane δ_{OH} à 685 cm^{-1} et déformation gauche γ_{OH} à

477 ou 516 cm^{-1} . L'observation du spectre, dans la région de $3\text{ }\mu$, a mis en évidence l'existence simultanée de groupements OH associés et de groupements OH libres et nous devons nous attendre à trouver deux valeurs pour δ_{OH} comme pour γ_{OH} . Il semble normal d'attribuer la bande de 685 cm^{-1} à δ_{OH} (libre), celle de 915 cm^{-1} étant due à δ_{OH} (associé). En effet, à l'inverse de ce que l'on remarque pour la vibration de valence, la vibration de déformation doit se trouver à des fréquences d'autant plus élevées que la « liaison hydrogène » est plus forte. Nous n'avons pas observé, pour le corps deutéré, de bande correspondant au déplacement de celle de 915 cm^{-1} , mais l'observation est gênée par l'absorption de la vaseline utilisée pour homogénéiser la cuve et par la bande de 685 cm^{-1} .

En ce qui concerne la vibration de déformation gauche, nous reviendrons sur la discussion dans la troisième partie.

4° Diagramme de rayons X. — Pour le produit préparé par la méthode de Pélégot (³³), on observe des raies assez floues mais en bon accord avec les données de la littérature pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (²⁴).

5° Conclusion. — Suivant les méthodes de préparation utilisées, nous obtenons, par précipitation à l'aide d'un sel cuivrique et d'une base, soit l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, soit des sels basiques plus ou moins définis ayant vraisemblablement une composition voisine de CuX , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, X représentant SO_4 , $(\text{NO}_3)_2$ ou Cl_2 .

Les groupements OH montrent des associations, par pont d'hydrogène, différentes dans ces divers corps. Pour l'hydroxyde nous avons montré l'existence de deux sortes de groupements OH, correspondant à deux distances différentes des atomes d'oxygène dans les liaisons O-H...O. Pour ce qui est des sels basiques, nous pouvons envisager des ponts d'hydrogène entre groupements OH, mais aussi entre un groupement OH et un atome d'oxygène de l'anion SO_4^{--} ou NO_3^- , ce fait ajouté à la difficulté de choisir entre groupements OH ou eau, dans l'attribution de certaines bandes, rend l'interprétation délicate ; toutefois, la variation des spectres, suivant les différents anions retenus par les corps, indique que ceux-ci ne sont pas seulement adsorbés superficiellement par les précipités, mais qu'ils agissent sur la structure même des produits.

La meilleure méthode pour préparer l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ consiste à le précipiter par la potasse dans la liqueur de Schweitzer, mais on obtient des résultats assez satisfaisants en ajoutant une solution cuivrique à de la potasse (en évitant un excès de solution cuivrique qui pourrait conduire au sel basique), ou par précipitation à l'aide d'ammoniaque à partir d'une solution d'acétate de cuivre.

L'étude des spectres d'absorption infra-rouge obtenus avec l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nous a permis, grâce à l'utilisation de l'effet iso-

topique, de mettre nettement en évidence, en plus des vibrations de valence, une vibration de déformation δ_{OH} pour laquelle H vibre dans le plan Cu-O-H et une vibration de déformation γ_{OH} dans laquelle H oscille perpendiculairement à ce plan.

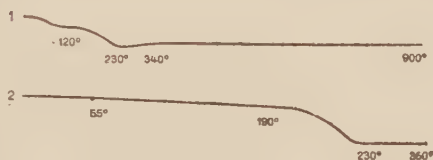
CHAPITRE VI

Vanadium (Tétravalent).

Les indications données par la littérature, au sujet de la précipitation de l'oxyde de vanadium (IV) hydraté, peuvent se résumer ainsi :

— a) L'addition d'alcali ou de carbonate à une solution d'un sel de vanadyle, donne un hydroxyde gris-brun, soluble dans un excès de réactif,

Fig. 11. — Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de vanadyle.



(1) Préparation d'après la méthode de Gain. Chauffage à l'air à la vitesse de 300°/heure.

(2) Préparation d'après la méthode de Glemser et Schwarzmänn. Chauffage sous azote à la vitesse de 100°/heure jusqu'à 190°, puis de 150°/heure.

— b) Gain⁽³⁹⁾ et récemment Glemser et Schwarzmänn⁽⁴⁰⁾ ont précipité l'oxyde hydraté $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ou $VO(OH)_2$) rose, en décomposant le sulfite de vanadyle par ébullition, mais sans établir s'il s'agit d'un oxyde hydraté ou d'un hydroxyde. Ce produit évolue rapidement en devenant vert olive. Pour certains il s'agit d'un isomère du corps rose, pour d'autres⁽⁴¹⁾, d'un produit d'oxydation.

Nous avons préparé cet oxyde hydraté, en nous inspirant des méthodes (b) et nous avons chauffé le précipité dans le four de la thermobalance, à l'air dans le premier cas (méthode de Gain) et sous azote dans le second cas (méthode de Glemser et Schwarzmänn), en utilisant la cloche de silice pour étude thermogravimétrique en atmosphère contrôlée⁽³⁾. Les résultats donnés par Glemser et Schwarzmänn sont en accord avec notre enregistrement (fig. 11).

⁽³⁹⁾ G. GAIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1906, **143**, 823 et 1908, **146**, 403 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1908, **14**, 224.

⁽⁴⁰⁾ O. GLEMSER et E. SCHWARZMANN, *Z. Anorg. Chem.*, 1955, **278**, 249.

⁽⁴¹⁾ PARISI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1926, **56**, 843 et 1927, **57**, 859.

Spectre d'absorption infra-rouge (voir tableau, fig. 16). — Il se présente du même type que celui de l'hydroxyde de cuivre (fig. 10). La bande de 3570 cm^{-1} est attribuable aux groupements OH presque libres, ainsi que peut-être celle de 3530 cm^{-1} s'il y a couplage dans la maille. L'absorption à 3275 cm^{-1} correspond vraisemblablement à des groupements OH associés par pont d'hydrogène. Un léger épaulement vers 3400 cm^{-1} est produit par une trace d'eau de mouillage difficile à éliminer ou réabsorbée durant la confection de la cuve. Aux fréquences plus faibles, on observe une série de bandes, à 950 cm^{-1} (forte), 855 cm^{-1} (moyenne ou faible), 790 cm^{-1} (moyenne), 612 cm^{-1} (moyenne), 538 cm^{-1} (moyenne), 465 cm^{-1} (forte), 402 cm^{-1} (moyenne) et 312 cm^{-1} (faible). Nous avons également enregistré le spectre du chlorure de vanadyle. Il présente une bande d'absorption à 975 cm^{-1} pour le produit en solution et vers 920 cm^{-1} pour le produit sec. Nous n'avons pas pu préparer le deutéroxyde $\text{VO}(\text{OD})_2$, car la substance se décomposait trop facilement, mais la comparaison des spectres des hydroxydes de vanadyle et de cuivre nous aidera à interpréter nos résultats. La bande de 790 cm^{-1} correspond vraisemblablement à celle observée à 685 cm^{-1} pour l'hydroxyde de cuivre et se trouve attribuée à la vibration de déformation plane des groupements OH libres. Des deux bandes pointées à 855 et 950 cm^{-1} , l'une est due à δ_{OH} (associé) et l'autre s'interprète sans doute comme une vibration du radical VO, par comparaison avec le spectre du chlorure de vanadyle, mais nous ne pouvons pas choisir entre les deux. Mise à part une bande faible vers 310 cm^{-1} le spectre, entre 300 et 650 cm^{-1} , est pratiquement identique à celui de l'hydroxyde de cuivre.

Remarques. — 1) L'absorption observée vers 1620 cm^{-1} est due à une trace d'eau et celle de 1670 cm^{-1} correspond probablement à la combinaison des fréquences de 790 et 855 cm^{-1} ;

— 2) comme l'avait signalé Gain, l'hydroxyde de vanadyle rose, ainsi préparé, évolue avec le temps, en devenant vert olive. Dans la région de $3\text{ }\mu$, les bandes d'absorption diminuent et se confondent en une bande mal définie vers 3370 cm^{-1} . Le spectre est également différent dans les autres régions spectrales où l'on observe une bande à 990 cm^{-1} peut-être due à VO, deux bandes à 1600 et 735 cm^{-1} , semblables à celles données par l'eau liquide et une bande assez faible vers 525 cm^{-1} . Ces résultats nous amènent à supposer une transformation de l'hydroxyde en oxyde hydraté, mais ne nous permettent pas de déduire s'il y a simultanément oxydation du produit.

— 3) En précipitant le vanadium par addition de potasse ou de carbonate de sodium, dans des solutions de chlorure ou de sulfate de vanadyle, nous avons obtenu des produits mal définis, bruns, devenant rapidement verts. Leur spectre d'absorption se montre assez semblable à celui du produit de transformation de l'hydroxyde de vanadyle dont il est question dans la remarque précédente.

Diagramme de rayons X. — On observe seulement quelques raies floues.

Conclusion. — Cette étude nous conduit à adopter la formule $\text{VO}(\text{OH})_2$ pour le précipité rose préparé par décomposition du sulfite de vanadyle, en le considérant comme un hydroxyde et non simplement comme un oxyde hydraté. Sa structure doit se rapprocher de celle de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ces deux produits présentent la particularité de posséder simultanément deux sortes de groupements OH ayant des « liaisons hydrogène » de forces différentes.

CHAPITRE VII

Aluminium.

On sait que lorsqu'on précipite de l'alumine par addition d'un alcali à une solution d'un sel d'aluminium, on obtient un oxyde hydraté amorphe aux rayons X, considéré généralement comme une association d'oxyde et d'eau et évoluant dans le sens de la cristallisation. Divers auteurs pensent à une évolution du gel précipité vers la böhmite, Al_2O_3 , H_2O ou la bayerite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Milligan ⁽⁴²⁾ puis Travers et Clause ⁽⁴³⁾ considéraient que le gel d'alumine précipitée est constitué de petits cristaux de böhmite et évolue, dans la solution alcaline, vers le trihydrate.

Blanc ⁽⁴⁴⁾, en comparant ses résultats à ceux donnés par Guichard et Böhm, supposait dans le système eau-alumine l'existence des composés Al_2O_3 à 1, 2 et $3\text{H}_2\text{O}$ suivant les conditions opératoires.

Notre étude a porté sur l'oxyde d'aluminium hydraté précipité :

— a) en faisant barboter un courant d'air chargé d'ammoniac ⁽³⁴⁾ dans une solution de chlorure ou nitrate d'aluminium. On a lavé avec l'eau chaude, l'alcool ou l'eau ammoniacale tiède ;

— b) par hydrolyse d'une solution neutre de nitrate ou de sulfate d'aluminium, à l'aide de nitrite de sodium, à l'ébullition. On a lavé avec l'eau ou l'alcool ;

— c) par addition d'hydroxyde d'hydrazinium au chlorure d'aluminium suivant la méthode de Maljarow ⁽⁴⁵⁾.

⁽⁴²⁾ W. O. MILLIGAN et H. B. WEISER, *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 1081 ; H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN et W. R. PURCELL, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1487.

⁽⁴³⁾ A. TRAVERS et F. CLAUSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 207 et 209.

⁽⁴⁴⁾ L. BLANC, *Ann. Chim.*, 1926, **6**, 182.

⁽⁴⁵⁾ MALJAROW, Voir R. FRESENIUS et G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, Partie III. Springer, Berlin, 1942, **3**, 157.

— d) en faisant barboter du gaz carbonique dans une solution d'aluminate de sodium. On a lavé à l'eau froide.

1° **Étude thermogravimétrique** (fig. 12). — La *courbe I* montre une perte d'eau continue jusqu'à l'oxyde final. Elle correspond aux précipités obtenus sans précautions spéciales et lavés avec l'eau ou l'alcool (type I).

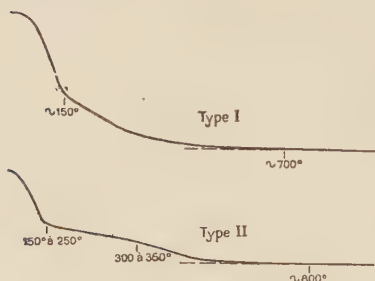


Fig. 12. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde d'aluminium hydraté.

Type I. — Cas général.

Type II. — Précipitation par l'hydroxyde d'hydrazinium.

La *courbe II* présente une portion de pente plus faible aux environs de 200° à 300°. Elle est enregistrée pour les produits (type II) préparés par les méthodes (a) et (c), le précipité étant lavé, dans le cas (a), 7 fois par centrifugation avec l'eau ammoniacale tiède. Les calculs faits à l'aide de cette courbe ne peuvent être que très approximatifs puisqu'il n'y a pas de palier horizontal et que les produits retiennent des ions étrangers. Ils semblent cependant indiquer l'existence du composé $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou AlOOH) aux environs de 300°.

Remarque. — Pour les précipitations effectuées avec le sulfate d'aluminium, on n'obtient pas de palier correspondant à Al_2O_3 à cause de la présence de sulfate, adsorbé ou formant des sels basiques, encore en cours de décomposition à 900°.

2° **Spectrographie d'absorption infra-rouge.** — La figure 13 reproduit le spectre de l'alumine hydratée précipitée par la méthode (c) et chauffée vers 200° à 300°. Les autres produits du type II donnent un spectre assez semblable. Cependant la bande de $3\,305\text{ cm}^{-1}$ est parfois déplacée vers $3\,370\text{ cm}^{-1}$ et la bande de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ est plus faible de même que celles de 367 et 630 cm^{-1} .

Les corps du type I donnent lieu, dans la région de $3\text{ }\mu$, à une large

Fig. 13. — Spectres d'absorption infra-rouge de l'oxyde d'aluminium hydraté précipité par l'hydroxyde d'hydrazinium.

Fig. 14. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— böhmite ;

---- produit partiellement deutéré.

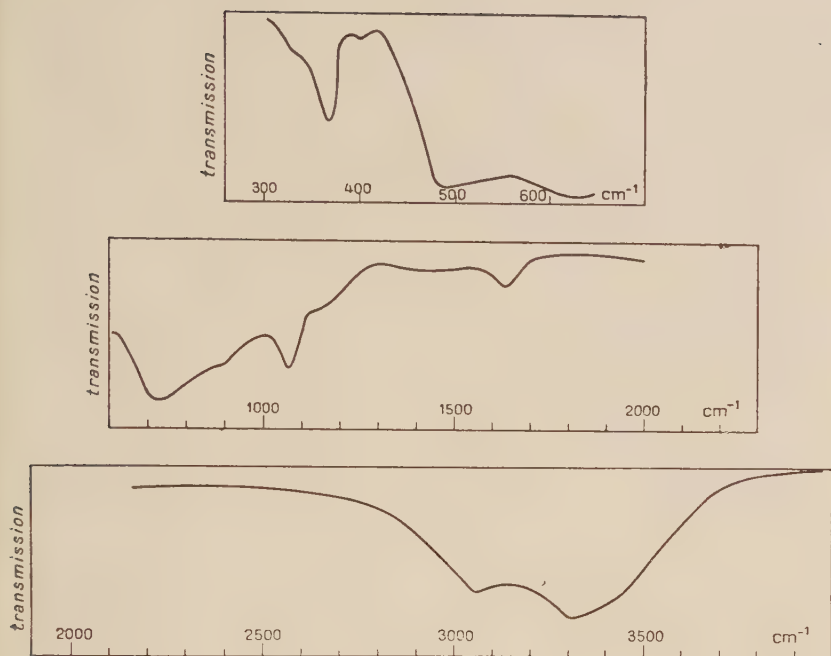


Fig. 13.

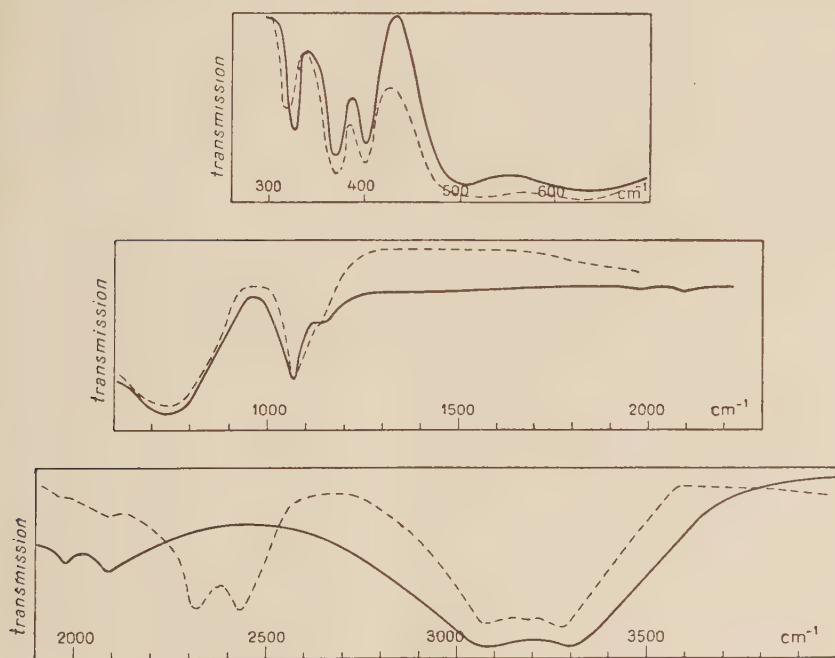


Fig. 14.

bande d'absorption à $3\,425\text{ cm}^{-1}$, accompagnée parfois d'un léger épaulement vers $3\,100\text{ cm}^{-1}$. On observe encore la bande de $1\,630\text{ cm}^{-1}$ mais celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ est très affaiblie ou même inexistante. Sur certains spectres on remarque quelques autres bandes, peut être attribuables à des impuretés ou à la formation d'autres composés. Nous n'avons pas enregistré le spectre entre 300 et 600 cm^{-1} pour ces produits.

3° Diagrammes de rayons X. — Nous avons étudié trois précipités. Bien que les produits soient très mal cristallisés, on peut identifier quelques raies floues, avec celles données par la böhmite, pour les aluminés du type II, en particulier pour la préparation (c). Le corps obtenu à l'aide de sulfate d'aluminium et de nitrite de sodium donne un diagramme beaucoup moins comparable.

4° Discussion. — Les spectres d'absorption de la böhmite (fig. 14) et de l'alumine hydratée précipitée par la méthode (c) sont très voisins. On notera seulement les différences suivantes : d'une part, la bande de $1\,635\text{ cm}^{-1}$ est inexistante pour la böhmite et d'autre part, la bande pointée vers $3\,070\text{ cm}^{-1}$ se trouve plus intense dans le cas de la böhmite et le spectre de cette dernière présente en plus deux bandes faibles à $1\,970$ et $2\,085\text{ cm}^{-1}$ et deux bandes fortes à 325 et 400 cm^{-1} , où l'on observe seulement des épaulements pour l'alumine hydratée précipitée. Pour les autres bandes, les petites différences, dans la mesure des nombres d'ondes, sont négligeables, les bandes étant assez larges et ne pouvant être pointées avec exactitude. Comme l'a déjà indiqué Frederickson ⁽⁴⁶⁾ pour la böhmite, les bandes de $3\,085$ - $3\,290\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables aux vibrations de valence O-H et celles de $1\,065$ - $1\,140\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de déformation plane. Ces dernières sont caractéristiques de la böhmite ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾.

Un chauffage thermogravimétrique de la böhmite (fig. 17) nous a montré que ce produit se décompose vers 350° .

L'enregistrement présente un palier horizontal entre 250° et 350° .

La comparaison des courbes de pyrolyse et des spectres d'absorption infra-rouge des deux produits nous conduit donc à admettre une structure voisine de la böhmite pour l'alumine hydratée (c). Ce résultat est également en accord avec les données des diagrammes de rayons X.

Les précipités sont gélatineux et retiennent de l'eau difficile à éliminer. L'existence de la bande de $1\,635\text{ cm}^{-1}$, attribuable à de l'eau et le fait que les courbes thermogravimétriques ne présentent pas un palier horizontal, mais seulement une portion de courbe en pente plus faible au voisinage de 300° , peuvent s'expliquer par la présence de cette

⁽⁴⁶⁾ L. D. FREDERICKSON, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1883.

⁽⁴⁷⁾ L. ORSINI et M. PETITJEAN, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 326

humidité ou d'une faible proportion d'oxyde hydraté non défini, au sein du précipité.

Le réseau cristallin de l'alumine hydratée préparée par la méthode (c) est certainement plus imparfait que celui de la böhmite, comme l'indiquent les dissemblances entre les résultats de leur étude. Nous pensons que les bandes de 325 et 400 cm^{-1} , qui ne s'observent nettement que pour la böhmite bien cristallisée, pourraient ainsi être attribuées à des oscillations « externes », c'est-à-dire aux oscillations caractéristiques du motif cristallin. Quant aux bandes voisines de 370 , 500 , 630 et 730 cm^{-1} , nos résultats sont insuffisants pour nous permettre de distinguer les vibrations de déformation gauche de OH et les vibrations du réseau ou de la chaîne.

Les précipités du type 1 ne seraient que des oxydes hydratés sans composition définie, contenant parfois un peu de böhmite comme semble l'indiquer la faible bande de 1065 cm^{-1} enregistrée quelquefois.

5° Conclusion. — Les précipités obtenus, en ajoutant une base à un sel d'aluminium, ont donc des compositions et structures variables intermédiaires entre un oxyde hydraté non défini et la böhmite AlOOH cristallisée, cette composition dépendant des conditions de préparation et de lavage du précipité. Le produit le plus voisin de la böhmite a été préparé par hydrolyse d'une solution de chlorure d'aluminium à l'aide d'hydroxyde d'hydrazinium, selon la méthode de Maljarow ⁽⁴⁵⁾.

CHAPITRE VIII

Chrome (trivalent).

1° Méthodes de préparation. — Nous avons étudié l'oxyde de chrome hydraté précipité :

— *a*) par passage d'ammoniac gazeux ⁽³⁴⁾ dans une solution chromique (sulfate violet, alun, chlorure vert) ;

— *b*) par addition d'ammoniaque à une solution d'acétate de chrome, à ébullition ;

— *c*) par addition d'une solution de chlorure de chrome III (à 1 p. 100 en Cr) à de l'ammoniaque assez concentrée, en portant ensuite à ébullition, pour chasser l'excès d'ammoniac ;

— *d*) par hydrolyse du chlorure ou du sulfate de chrome, à l'aide de cyanate de potassium, en présence de chlorure d'ammonium ⁽⁴⁸⁾.

⁽⁴⁴⁾ R. RÎPAN, *Bul. Soc. Stiinte Cluj*, 1928, 4, 57.

Dans la méthode a), les précipités sont lavés avec une solution de nitrate d'ammonium et dans les autres méthodes avec de l'eau. Il reste toujours des ions retenus par les précipités.

2° Étude thermogravimétrique. — On ne peut mettre en évidence de composé défini en dehors du produit d'oxydation CrO_2 , légèrement hydraté, déjà signalé par d'autres auteurs ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Les précipités gris-vert d'oxyde de chrome hydraté, séchés aux environs de 120° , donnent lieu au spectre d'absorption reporté (fig. 15). La bande, forte et large,

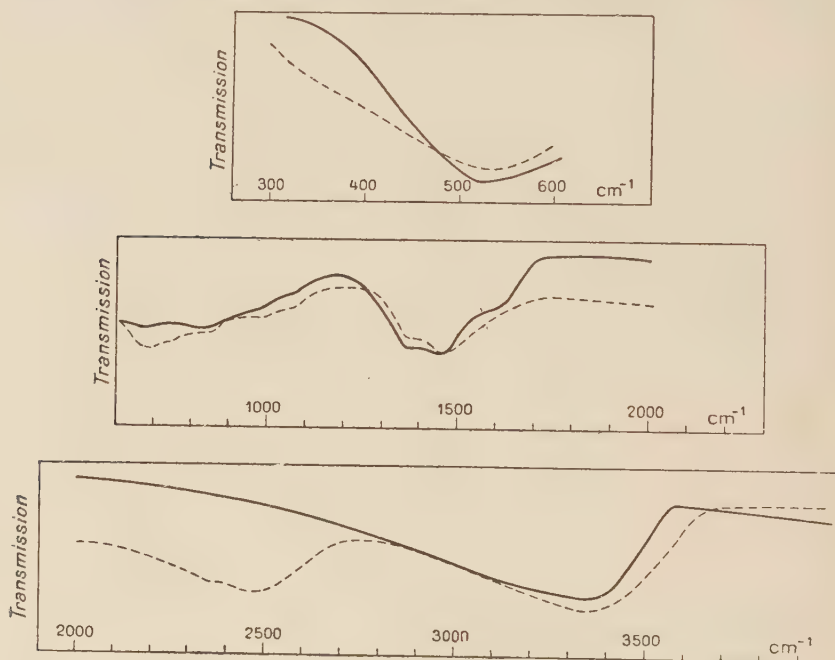


Fig. 15. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— oxyde de chrome hydraté :
 ---- produit partiellement deutéré.

à 3350 cm^{-1} se déplace à 2480 cm^{-1} pour le produit deutéré (rapport 1,35). Elle est encore observée pour l'oxyde CrO_2 légèrement hydraté résultant du chauffage du précipité à 370° et on doit vraisemblablement l'attribuer à de l'eau. Elle se présente très voisine de celle due à l'eau liquide, notée à 3390 cm^{-1} , avec un épaulement vers

⁽⁴⁹⁾ W. MANCHOT et R. KRAUS, *Ber.*, 1906, **3**, 3512.

⁽⁵⁰⁾ M. DOMINE-BERGES, *Ann. Chim.*, 1950, **5**, 106.

3 230 cm^{-1} , épaulement qu'on remarque parfois, sur les spectres de l'oxyde de chrome hydraté, vers 3 200 cm^{-1} (à 2 340 cm^{-1} pour le corps deutéré). Nous retrouvons la vibration de déformation de l'eau vers 1 620 cm^{-1} . L'absorption de la région de 1 400 cm^{-1} est sans doute due à une légère carbonatation du précipité. On observe une absorption assez mal définie vers les plus basses fréquences (au-delà de 1 000 cm^{-1}). Nous ne pouvons rien dire sur la bande forte et large de 520 cm^{-1} . On peut l'attribuer à la rotation gênée de l'eau mais aussi, peut-être, à une bande de l'oxyde et l'étude du produit deutéré ne nous a pas donné de résultats assez nets, dans cette région, pour nous permettre de trancher la question.

Mis à part la région de 3 μ , le spectre reste pratiquement sans changement lorsqu'on passe de l'oxyde hydraté à l'oxyde deutéré.

Remarque. — Pour les produits précipités à l'aide d'ammoniac gazeux ou en solution, on observe, de plus, une bande à 1 560 cm^{-1} , qu'on pense devoir attribuer à des ions ammonium retenus par le corps, peut être sous forme de composés aminés.

4° **Diagramme de rayons X.** — Le produit précipité est amorphe aux rayons X.

5° **Conclusion.** — Malgré l'existence du point d'inflexion, au voisinage de 130°, sur les courbes de pyrolyse, l'étude thermogravimétrique ne nous a pas permis de mettre en évidence un composé défini autre que le produit CrO_2 et bien que les données des spectres infra-rouges ne nous permettent pas d'exclure avec certitude l'existence de groupements OH, il semble que les précipités soient des composés avec un degré d'hydratation mal défini $\text{Cr}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE IX

Zirconium.

On connaît peu de choses sur l'oxyde de zirconium hydraté, et si divers auteurs mentionnent les corps $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ anhydre ou hydraté avec 2 H_2O , aucun hydrate défini n'a été mis en évidence par les études magnétiques et röntgénographiques.

1° **Méthodes de préparation.** — Nous avons précipité l'oxyde de zirconium hydraté :

— a) par l'aniline, à chaud, dans une solution de nitrate ou d'oxy-chlorure de zirconium (⁵¹). Le précipité a été lavé abondamment avec l'alcool ;

(⁵¹) A. McM. JEFFERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1902, **24**, 540.

— *b*) par action d'ammoniaque concentrée, à ébullition, sur une solution d'oxychlorure de zirconium ;

— *c*) à l'aide de cyanate de potassium, en présence de chlorure d'ammonium, en utilisant une solution d'oxychlorure de zirconium et en opérant à ébullition (48). Les précipités (*b*) et (*c*) ont été lavés avec l'eau chaude.

Les oxydes hydratés ainsi préparés retiennent généralement des ions étrangers. Cependant le produit donné par la méthode (*c*) contient seulement des traces négligeables d'ions Cl^- .

2° Étude thermogravimétrique. — Les courbes de pyrolyse ne présentent pas de palier mettant en évidence un composé défini. Cependant on note un point d'inflexion, vers 150° , qui correspond à peu près à l'oxyde monohydraté.

Dans un cas, pour un corps précipité à l'aide d'aniline et de nitrate de zirconium, la courbe de pyrolyse présente un palier horizontal vers 400° , en bon accord avec la formule $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais ce résultat n'a pas été reproductible.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (voir tableau fig. 16). — L'enregistrement obtenu pour les produits séchés vers $100^\circ/200^\circ$ est du même type que celui donné par l'oxyde de chrome hydraté (fig. 15). Nous attribuons à de l'eau les bandes de $3\,355$ et $1\,625\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière est parfois très faible. La bande de $3\,355\text{ cm}^{-1}$ se déplace à $2\,480\text{ cm}^{-1}$ pour le produit deutéré. Dans les autres régions spectrales, les résultats ne sont pas nets et ne nous permettent aucune conclusion.

Dans le cas, signalé ci-dessus, où la courbe de pyrolyse indique un petit palier vers 400° , le produit correspondant, chauffé à cette température, donne lieu à une bande vers $3\,440\text{ cm}^{-1}$ (au lieu de $3\,355$) et il en apparaît une autre à $1\,215\text{ cm}^{-1}$.

4° Conclusion. — Nous n'avons pas pu mettre en évidence de composé défini pour l'oxyde de zirconium hydraté. Il est possible qu'un tel composé existe, d'après l'un de nos résultats, mais dans des conditions de préparation bien particulières que nous ne pouvons pas déterminer, ce composé n'ayant pu être reproduit.

CHAPITRE X

Thorium.

Bien que certains auteurs aient parlé du corps $\text{Th}(\text{OH})_4$ (ou $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), on admet généralement qu'il n'y a pas de composé défini pour l'oxyde de thorium hydraté.

1° Méthodes de précipitation de l'oxyde de thorium hydraté :

— a) à partir du nitrate de thorium : à l'aide d'ammoniac gazeux à froid (³⁴) ; par addition d'ammoniaque ou de soude normale à la solution saline en opérant au bain-marie ; par addition de nitrite de sodium, à 6 p. 100, à l'ébullition, dans la solution neutre ; à l'aide d'aniline (⁵²). Les lavages ont été effectués avec de l'eau ou un électrolyte et dans le cas de la précipitation par l'aniline, avec de l'alcool ou un mélange eau-aniline ;

— b) à partir du chlorure et du sulfate de thorium, par addition de soude N, à la température du bain-marie ;

— c) à l'aide de potasse 2N, en ajoutant une solution de chlorure de thorium à l'alcali, à la température du bain-marie. Après lavages par décantation avec l'eau chaude, ce produit ne retient que des traces d'ions Cl^- et K^+ . La précipitation est incomplète.

2° Étude thermogravimétrique. — Les courbes ne mettent pas en évidence de composé défini correspondant à un palier horizontal. Un point d'inflexion vers 150° pourrait s'accorder à peu près avec la composition $\text{ThO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Les produits blancs, séchés vers $100^\circ/150^\circ$ donnent lieu au spectre d'absorption infra-rouge dont les bandes sont indiquées (fig. 16). Nous pensons pouvoir attribuer les bandes de $1\,510$, $1\,370$ et 840 cm^{-1} à une carbonatation partielle des précipités vérifiée chimiquement. Les bandes de $3\,380$ (avec l'épaulement de $3\,220\text{ cm}^{-1}$) et $1\,625\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de l'eau et semblables à celles de l'eau liquide. On observe une petite bande à $1\,065\text{ cm}^{-1}$ et une absorption mal définie vers 950 cm^{-1} .

Pour les précipitations effectuées avec le nitrate ou le sulfate de thorium, on observe, de plus, une bande forte à $1\,110\text{ cm}^{-1}$ et celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ devient plus incertaine.

Le spectre a également été enregistré entre 300 et 600 cm^{-1} pour le produit préparé à l'aide de soude et de chlorure de thorium. On note seulement un épaulement vers 515 cm^{-1} .

L'interprétation des bandes de $1\,065$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$ se montre délicate. Celle de $1\,110\text{ cm}^{-1}$ est peut-être due à une impureté, mais celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ se trouve enregistrée en particulier pour le produit pratiquement pur (préparation c) et de toute façon ni les chlorures, ni la potasse, utilisés, ne doivent donner de bandes à cet endroit.

4° Diagramme de rayons X. — L'oxyde de thorium hydraté est amorphe aux rayons X.

(⁵²) A. KOLB, Voir W. FRESSENIUS et G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, Partie III. Springer, Berlin, 1950, 4 b, 433.

5° Conclusion. — Les bandes de $1\,065$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$ mises à part, l'allure générale du spectre et les résultats de l'étude thermogravimétrique nous conduisent à admettre que les substances étudiées ici sont des oxydes à degré d'hydratation mal défini. L'existence de la bande de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ laisse supposer la présence d'un composé mieux organisé au sein de cet *oxyde hydraté*, de même que nous avons montré, chapitre VII, la présence d'un peu de böhmite dans certains précipités d'alumine hydratée. Cependant, cette hypothèse mérite des réserves.

TROISIÈME PARTIE

COMPARAISON ET ANALOGIES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE ENREGISTRÉS

Dans ce chapitre, nous allons résumer les résultats obtenus, en spectrographie infra-rouge, pour les oxydes hydratés étudiés. Nous comparerons entre eux ces différents corps et grâce à certaines analogies et remarques nous essaierons d'interpréter plus complètement les spectres.

Les produits étudiés peuvent être groupés en quatre types :

1) Hydroxydes présentant des groupements OH libres ou à liaison par pont d'hydrogène extrêmement faible : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\nu_{\text{OH}} = 3\,600$ à $3\,700\text{ cm}^{-1}$).

2) Hydroxydes possédant à la fois des groupements OH à faible « liaison hydrogène » et des groupements OH plus fortement associés ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{VO}(\text{OH})_2$).

3) L'alumine hydratée, de structure voisine de la böhmite, présentant seulement des groupements OH associés.

4) Oxydes à hydratation mal définie : oxyde de chrome III, de zirconium et de thorium, hydratés.

Nous ne reviendrons pas sur l'étude des vibrations de valence.

Dans les chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence, d'une manière sûre, certaines vibrations de déformation O-H. *Pour l'hydroxyde de calcium* : à 650 cm^{-1} (se retrouvant à 540 cm^{-1} pour le deutéroxyde) ; à 370 cm^{-1} (disparaissant pratiquement pour le deutéroxyde, la bande correspondante de OD n'étant pas visible). *Pour l'hydroxyde de cuivre* : à 685 cm^{-1} (se retrouvant à 570 cm^{-1} pour le produit partiellement deutéré) ; à 477 ou 516 cm^{-1} (se déplaçant à 385 ou 430 cm^{-1} pour le produit partiellement deutéré). Pour les autres hydroxydes considérés, nous observons également des bandes dans ces régions spectrales, mais l'étude des produits deutérés ne nous permet pas

de remarquer le déplacement des bandes, la deutération n'étant que partielle et l'observation gênée par les autres absorptions.

Vibrations de déformation plane (voir tableau récapitulatif (fig. 16)). — Nous attribuons à des vibrations δ_{OH} de déformation plane de O-H libre, ou faiblement associé, les bandes observées à 650 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 685 cm^{-1} pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Par analogie, nous pensons

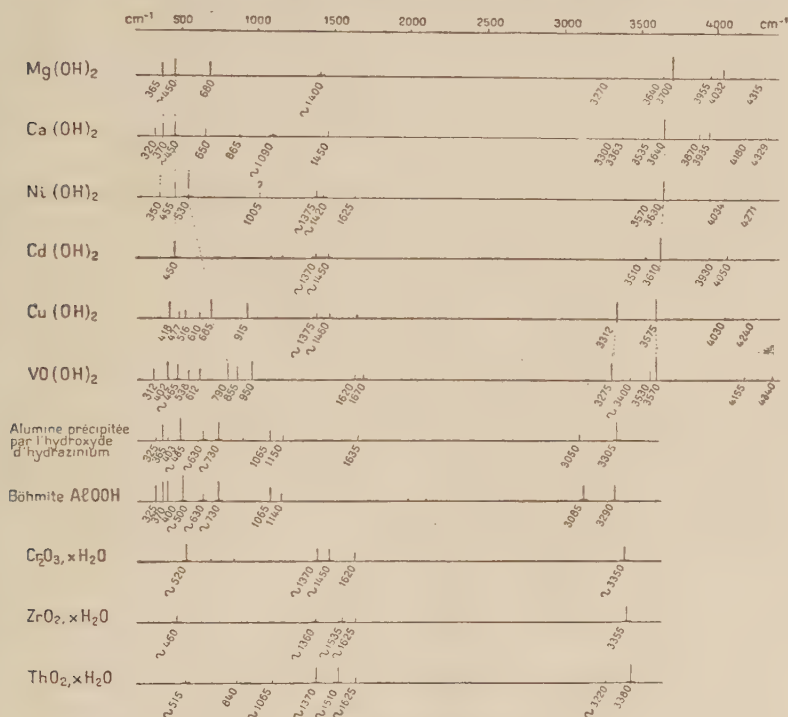


Fig. 16. — Tableau récapitulatif.

pouvoir attribuer également à de telles vibrations les bandes pointées à 680 cm^{-1} pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 530 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 790 cm^{-1} pour $\text{VO}(\text{OH})_2$. Nous ne remarquons pas de bande correspondante pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Notons ici que Hartert et Glemser (17) ont établi pour un certain nombre de sels basiques et hydroxydes à groupements OH associés, une formule empirique : $r_{OH} = 8,9 \cdot 10^{-4} (4720 - \delta - 0,7 \nu)$, dans laquelle « r_{OH} » représente le rayon de l'hydroxyde par rapport au cation. En utilisant les valeurs de r_{OH} données par Bernal et Megaw (10) et les fréquences ν_{OH} observées au cours de notre travail, nous calcu-

lons les valeurs de δ_{OH} suivantes : 568 cm^{-1} pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 622 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 662 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 675 cm^{-1} pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$. L'accord existe sur l'ordre de grandeur des fréquences observées et calculées.

On remarque que l'oscillation δ_{OH} se trouve à des fréquences particulièrement basses pour ces produits, car ils possèdent des groupements OH pratiquement libres.

Vibrations de déformation gauche. — D'après ce que nous avons dit en première partie sur la structure des hydroxydes de magnésium, calcium, nickel et cadmium, seule la vibration γ_{OH} antisymétrique par rapport au centre est active en infra-rouge. Une seule des deux bandes, notées vers 360 et 450 cm^{-1} peut donc lui être attribuée. D'après ce que nous avons signalé au début de ce chapitre, la bande observée à 370 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ doit correspondre à une vibration du groupement OH, donc à γ_{OH} . Busing et Lévy ⁽⁶⁾ ont calculé le nombre d'onde d'un mouvement de libration de OH en supposant l'oscillateur harmonique et trouvent la valeur de 350 cm^{-1} .

Nous remarquons quelques bandes assez faibles dans la région $4\,000$ - $4\,500 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 16). Elles doivent être dues à des fréquences de combinaison engageant des vibrations de faible fréquence. Mara et Sutherland ⁽⁵³⁾, étudiant les hydroxydes naturels de magnésium et de calcium, notèrent un grand nombre de bandes dans la région $3\,000$ - $5\,000 \text{ cm}^{-1}$. Ils pensent qu'elles sont attribuables à des combinaisons de la vibration de valence avec des modes de déformation de OH, de basse fréquence, bien qu'il leur soit encore très difficile d'expliquer complètement la structure fine. Nous n'observons pas autant de bandes que ces auteurs, mais seulement les plus intenses.

Ainsi, pour l'hydroxyde de calcium nous remarquons des bandes à $3\,870$, $3\,935$ et $4\,180 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences de combinaison, actives en infra-rouge, sont celles résultant de l'interaction d'une vibration symétrique par rapport au centre, avec une vibration antisymétrique et les fondamentales inactives peuvent ainsi entrer dans des combinaisons actives. Représentons par les indices (*s*) et (*a*) respectivement les vibrations symétriques et antisymétriques. Compte tenu de l'anharmonicité et de la faible précision des pointés dans cette région, on peut attribuer les bandes de $3\,870$ et $3\,935 \text{ cm}^{-1}$ aux vibrations couplées correspondant aux combinaisons $\nu_{\text{OH}}(s) + \gamma_{\text{OH}}(a)$ et $\nu_{\text{OH}}(a) + \gamma_{\text{OH}}(s)$ et la bande de $4\,180 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu_{\text{OH}}(s \text{ ou } a) + \delta_{\text{OH}}(a \text{ ou } s)$ avec $\nu_{\text{OH}}(a) = 3\,640 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}(a) = 650 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_{\text{OH}}(a) = 370 \text{ cm}^{-1}$, les vibrations symétriques ayant des valeurs voisines. Rappelons aussi l'observation des petites bandes de $3\,300$ - $3\,360 \text{ cm}^{-1}$ environ que l'on peut attribuer aux vibrations couplées $\nu_{\text{OH}}(s) - \gamma_{\text{OH}}(a)$ et $\nu_{\text{OH}}(a) - \gamma_{\text{OH}}(s)$.

⁽⁵³⁾ R. T. MARA et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 1100 et 1956, **46**, 464.

Remarquons également que la bande de 450 cm^{-1} est large, ce qui n'est pas l'allure habituelle des bandes dues aux groupements OH libres.

Ces diverses considérations semblent donc confirmer l'attribution de la bande de 370 cm^{-1} à la vibration γ_{OH} , pour l'hydroxyde de calcium, la bande de 450 cm^{-1} étant due dans ce cas aux vibrations engageant l'atome métallique.

Par analogie nous supposerons une interprétation semblable pour l'hydroxyde de magnésium, en attribuant la bande de 365 cm^{-1} à γ_{OH} et celle de 450 cm^{-1} , large, aux vibrations de la chaîne ou du réseau. L'observation des bandes de combinaison est en bon accord avec cette hypothèse, les bandes de 3955 et 4030 cm^{-1} pouvant correspondre aux combinaisons de ν_{OH} et γ_{OH} et celle de 4315 cm^{-1} à $\nu_{\text{OH}}(s\text{ ou }a) + \delta_{\text{OH}}(a\text{ ou }s)$, avec $\nu_{\text{OH}}(a) = 3700\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}(a) = 680\text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_{\text{OH}}(a) = 365\text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons aussi attribuer la bande de 3270 cm^{-1} à une vibration de combinaison de ν_{OH} avec une oscillation de basse fréquence, mais il n'est pas possible de choisir entre les bandes de 365 et 450 cm^{-1} .

L'hydroxyde de cadmium donne lieu, à 450 cm^{-1} , à une bande large, d'allure semblable à celles observées pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Elle doit être due aussi aux vibrations engageant l'atome métallique. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les vibrations γ_{OH} et δ_{OH} pour ce produit. Peut-être ce composé a-t-il un caractère plus parfaitement ionique que les précédents, ce qui conduirait à considérer le groupement OH isolé et ne possédant qu'une vibration propre ν_{OH} , comme une molécule diatomique, mises à part les oscillations du réseau. Un mouvement de libration de l'ion OH^- devrait exister mais la bande correspondante peut se trouver hors du champ de nos mesures.

En ce qui concerne l'hydroxyde de nickel, pour continuer l'analogie, on attribue la bande de 350 cm^{-1} à γ_{OH} , d'autant qu'elle paraît beaucoup moins intense pour le deutéroxyde. La bande de 455 cm^{-1} est alors due aux vibrations engageant l'atome métallique.

Remarque. — Bien que la bande de 450 cm^{-1} soit large en général et difficile à pointer avec exactitude, elle semble se déplacer légèrement vers les plus basses fréquences pour $\text{Ni}(\text{OD})_2$ et $\text{Ca}(\text{OD})_2$. Ce déplacement peut s'expliquer, soit par suite d'une légère influence de la variation de masse de OH, soit peut-être par suite d'un couplage des vibrations notées vers 360 et 450 cm^{-1} , ce couplage n'existant plus pour le produit deutéré. En réalité, puisque la substance n'est que partiellement deutérée, l'absorption observée doit correspondre à la superposition de deux bandes qui ne sont pas séparées à cause de leur largeur.

Il convient de rappeler ici la remarque faite dans la première partie sur les réseaux ioniques et homopolaires. L'observation sûre d'une

bande δ_{OH} , au moins pour plusieurs hydroxydes, nous amène à penser que ces produits présentent une certaine proportion de caractère homopolaire. Les bandes voisines de 360 et 450 cm^{-1} s'identifieront respectivement avec des vibrations de déformation gauche de OH et des vibrations de la chaîne si l'on considère surtout le caractère homopolaire, elles devront plutôt être interprétées comme dues aux « libérations » de l'ion OH^- et à des oscillations du réseau si l'on envisage plutôt le caractère ionique. Mais dans ce dernier cas, il devient difficile d'expliquer la bande de la région de 600 cm^{-1} .

Dans le domaine spectral $400-620\text{ cm}^{-1}$, l'hydroxyde de cuivre présente quatre bandes. Nous ne connaissons pas sa structure cristalline. La comparaison de son spectre d'absorption, dans les autres régions, avec ceux des hydroxydes précédents, nous incite à attribuer la bande de 418 cm^{-1} à la vibration γ de OH libre, la bande de 477 ou 516 cm^{-1} , déplacée par deutération, correspondant alors aux groupements OH associés. Cependant, la bande de 418 cm^{-1} est remplacée par deux bandes à 385 et 430 cm^{-1} pour le produit deutéré. L'une doit correspondre à un léger déplacement de la bande de 418 cm^{-1} et l'autre à une vibration γ_{OD} . Il faudrait alors attribuer la bande de 418 cm^{-1} à une vibration de la chaîne, ou du réseau, et son déplacement à un effet de couplage avec γ_{OD} . Dans ce cas une des deux bandes de 477 et 516 cm^{-1} serait plutôt attribuable à $\gamma_{OH-libre}$, l'autre étant due aux oscillations engageant l'atome métallique. La fréquence $\gamma_{OH-associé}$ correspondrait probablement à la bande de 610 cm^{-1} et la bande $\gamma_{OD-associé}$ se confondrait avec celle de 515 cm^{-1} . Une difficulté subsiste cependant : l'échange isotopique n'étant pas total, la bande de 418 cm^{-1} ne devrait pas disparaître complètement. Mais si l'incertitude persiste pour l'attribution des bandes, on peut tout de même affirmer l'existence de la vibration γ_{OD} comme l'indique la bande supplémentaire pour le composé deutéré.

L'hydroxyde $VO(OH)_2$ a vraisemblablement une structure du même type que $Cu(OH)_2$ comme l'indique l'analogie des spectres. Les bandes supplémentaires peuvent provenir de la présence du radical VO.

Faible bande de la région 3500-3650 cm⁻¹. — Nous observons sur certains spectres, à côté de la bande ν_{OH} , des pointements pour la plupart des hydroxydes étudiés (fig. 16). La précision est faible pour ces petites bandes et bien qu'elles semblent se déplacer dans le rapport 1,35 par deutération, nous ne pouvons pas indiquer d'une manière sûre si elles sont dues à des vibrations de OH (fondamentale ou combinaison), ou à des vibrations de combinaison avec une oscillation n de l'ordre de 100 cm^{-1} : $\nu_{OH} - n$ et $\nu_{OD} - n$. Nous donnons donc les trois hypothèses envisagées :

- 1) combinaison de ν_{OH} avec une oscillation du réseau,
- 2) combinaison de ν_{OH} avec la vibration de la liaison par pont

d'hydrogène. En effet Hofacker ⁽⁵⁴⁾ a calculé l'énergie de la liaison $\text{OH} \cdots \text{OH}$ pour un certain nombre de corps et donne des valeurs de l'ordre de 3 000 calories par mole pour les hydroxydes de magnésium, calcium, nickel et cadmium. Nous verrons dans la quatrième partie que l'énergie de liaison est : $D_e = \frac{\omega}{4x} hc \frac{N}{J}$.

Si nous supposons pour la constante d'anharmonicité x , une valeur d'environ 0,02 ou 0,03, nous trouvons le nombre d'ondes ω d'une telle vibration aux environs de 100 cm^{-1} , les calculs ne donnent naturellement qu'un ordre de grandeur.

Il semble qu'en URSS on se soit préoccupé de cette question et que de telles vibrations du pont d'hydrogène aient été mises en évidence par effet Raman, mais nous ne possédons pas de référence sur la question.

— 3) On peut aussi supposer que la symétrie donnée pour les hydroxydes de Mg, Ca, Ni et Cd (première partie) ne soit qu'approchée et que la vibration de valence symétrique par rapport au centre ne soit pas absolument inactive, on remarquerait alors deux bandes pour ν_{OH} par suite du couplage dans la maille, l'une étant naturellement beaucoup moins intense que l'autre.

L'apparence d'un déplacement par deutération, dans le rapport 1,35, semble en faveur de la troisième hypothèse, mais l'observation pour l'hydroxyde de calcium de deux petites bandes semblables et à peu près symétriques par rapport à ν_{OD} confirmerait plutôt l'une des deux premières interprétations, par l'attribution de ces faibles absorptions à $\nu_{\text{OD}} - n$ et $\nu_{\text{OD}} + n$ pour $\text{Ca}(\text{OD})_2$.

Oxydes hydratés de chrome III, zirconium et thorium. — Mise à part l'absorption de 1 400-1 500 cm^{-1} attribuée à la carbonatation, leurs spectres présentent tous une bande large vers 3 350-3 380 cm^{-1} , une bande à 1 620 cm^{-1} et une absorption mal définie vers 500 cm^{-1} . Le spectre de l'eau liquide est analogue dans les régions de 3 000 et 1 600 cm^{-1} . En ce qui concerne la rotation gênée, Cartwright ^(54 bis) l'a attribuée, pour l'eau liquide, à une absorption mesurée vers 500 cm^{-1} , mais cette hypothèse a été discutée et il a été plus récemment observé une bande à une fréquence un peu supérieure correspondant à cette vibration. Nous pensons donc que les produits considérés ici ne contiennent que de l'eau, à l'exclusion de groupements OH, d'une part à cause de l'analogie avec le spectre de l'eau liquide et, d'autre part, parce que s'ils possédaient des groupements OH associés, on s'attendrait à trouver les bandes de déformation δ_{OH} , dans la région de 900 cm^{-1} . On se trouve donc vraisemblablement en présence d'eau d'imbibition.

⁽⁵⁴⁾ L. HOFACKER, Voir O. GLEMSE et E. HARTERT ⁽¹¹⁾.

^(54 bis) C. H. CARTWRIGHT, *Phys. Rev.*, 1936, 49, 470.

QUATRIÈME PARTIE

CALCUL DE QUELQUES CONSTANTES

POUR LES HYDROXYDES DE MAGNÉSIUM, CADMIUM, CUIVRE ET VANADYLE

D'après les remarques faites au chapitre précédent, les premières harmoniques des vibrations de valence, symétrique et antisymétrique de OH, sont inactives en infra-rouge, pour les hydroxydes du type $Mg(OH)_2$. Cependant nous devons pouvoir observer la vibration de combinaison $\nu(s) + \nu(a)$ qui doit avoir une valeur voisine des harmoniques $2\nu(s)$ ou $2\nu(a)$, ces deux fréquences étant vraisemblablement proches. Nous avons effectivement pu mettre en évidence une telle vibration. Nous l'appellerons simplement harmonique de la vibration de valence ν_{OH} , étant entendu que nous obtiendrons seulement les valeurs approchées des constantes calculées en utilisant cette fréquence. Ne connaissant pas la structure cristalline de $Cu(OH)_2$ et $VO(OH)_2$, nous ignorons si la même réserve doit être faite pour ces produits.

Les spectres ont été enregistrés, dans la région de 7000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrographe à réseau (560 traits par millimètre) et à miroirs, du type Pfund. Nous n'avons pas observé l'harmonique de la vibration ν des groupements OH associés.

La connaissance du nombre d'ondes du premier harmonique nous permet de calculer le nombre d'ondes de la vibration fondamentale sans anharmonicité ω et la constante d'anharmonicité x , à l'aide des formules classiques sur l'énergie de vibration ⁽⁵⁵⁾ qui conduisent aux relations :

$$\nu_1 = \frac{E(\nu=1)}{hc} - \frac{E(\nu=0)}{hc} = \omega - 2\omega x \quad \text{et} \quad \nu_2 = \frac{E(\nu=2)}{hc} - \frac{E(\nu=0)}{hc} = 2\omega - 6\omega x$$

h , constante de Planck ; c , vitesse de la lumière ; E_ν , énergie de vibration ; ν , nombre quantique de vibrations ; ν_1 , nombre d'ondes ν_{OH} observé ; ν_2 , harmonique observé.

En supposant l'oscillateur OH isolé, nous pouvons aussi obtenir une valeur approchée de la chaleur de dissociation : $D_e = \frac{\omega}{4x} hc \frac{N}{J}$ ⁽⁵⁵⁾. N = nombre d'Avogadro, J = équivalent mécanique de la calorie.

Enfin, on peut aussi déterminer la constante de force de liaison, k , pour des amplitudes infinitésimales de l'oscillateur anharmonique OH, puisque : $c\omega = 1/2 \pi \sqrt{k/\mu}$ (μ , masse réduite ; $1/\mu = 1/\text{masse O} + 1/\text{masse H}$).

⁽⁵⁵⁾ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, Londres, 1953, 1.

Nous résumons les résultats en un tableau ci-dessous :

1 Hydroxyde	2 ν_1 (cm^{-1})	3 ν_2 (cm^{-1})	4 ω (cm^{-1})	5 $x \cdot 10^2$	6 D_e (cal/mole)	7 $k \cdot 10^{-5}$ (dyne/cm)	8 ν_{OH} ν_{OD}
Mg(OH) ₂	3 700	7 147	3 953	3,1	94 300	8,65	1,36
Cd(OH) ₂	3 610	6 977	3 853	3,1	88 000	8,22	1,36
Cu(OH) ₂	3 575	6 950	3 775	2,6	104 000	7,89	1,36
VO(OH) ₂	3 570	6 894	3 816	3,2	85 000	8,07	—

Remarques. — 1) Pour Mg(OH)₂ les groupements OH sont pratiquement libres et le couplage de ν_{OH} avec d'autres modes de vibrations est peu probable, puisque les autres oscillations présentent des nombres d'ondes très éloignés de ν_{OH} . L'affaiblissement du rapport $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ à 1,36 se trouve donc dû principalement à l'anharmonicité des vibrations. Nous pouvons ainsi calculer une valeur approchée de la constante x_{OD} pour ce produit. En effet, nous aurions pour les vibrations sans anharmonicité $\omega_{\text{OH}} \omega_{\text{OD}} = 1,37$ (voir première partie). Nous avons obtenu $\omega_{\text{OH}} = 3\,953 \text{ cm}^{-1}$, d'où $\omega_{\text{OD}} = 2\,875 \text{ cm}^{-1}$. ν_{OD} s'observe à $2\,725 \text{ cm}^{-1}$ et l'application de la formule ci-dessus : $\nu = \omega - 2\omega x$, nous permet de déduire $x_{\text{OD}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$.

Cet exemple nous indique quelle peut être la variation des coefficients d'anharmonicité en passant de OH à OD.

— 2) Les valeurs D_e de la colonne 6 ne donnent qu'une valeur approchée de l'énergie de dissociation de OH, cependant suffisante pour remarquer qu'elle est du même ordre de grandeur que celle calculée pour des corps très différents comme l'alcool méthylique CH₃OH⁽⁵⁶⁾ et l'eau H₂O (valeur obtenue à partir des fréquences données par Herzberg⁽⁵⁷⁾) pour lesquels on trouve environ 120 000 cal/mole.

— 3) La constante de force de la liaison O-H est d'autant plus faible que la liaison par pont d'hydrogène se trouve plus forte.

CINQUIÈME PARTIE

MINÉRAUX DU TYPE XOOH

Nous avons étudié quelques hydroxydes naturels du type XOOH : la manganite MnOOH, la göthite α -FeOOH, le diaspre α -AlOOH, ainsi qu'une böhmite synthétique cristallisée γ -AlOOH.

⁽⁵⁶⁾ J. LECOMTE, *Le rayonnement infrarouge*. Gauthier-Villars, Paris, 1948, 581.

⁽⁵⁷⁾ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, Londres, 1956, 2, 207.

Étude thermogravimétrique (voir fig. 17).

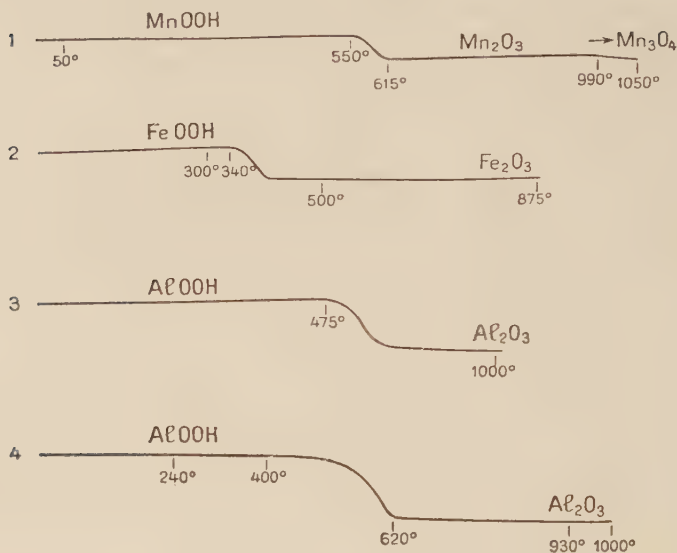


Fig. 17. — Courbes de pyrolyse.

1. Manganite (échauffement de 300° par heure).
2. Göthite (échauffement de 300° par heure).
3. Diaspore (échauffement non linéaire de 1 000° en 2 h. 30, type de four décrit par Duval (3)).
4. Böhmite (échauffement de 300° par heure).

Données structurales connues. — On connaît plusieurs travaux sur la détermination de la structure de ces minéraux à l'aide des rayons X ⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾ ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾ ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾. Les résultats peuvent se résumer ainsi : mise à part la manganite, ces hydroxydes appartiennent au système orthorhombique et au groupe de symétrie D_{2h} et leur maille cristalline renferme quatre molécules $XOOH$. Les atomes sont placés sur les plans de symétrie. La göthite et le diaspore sont isomorphes. La manganite présente une structure très voisine de ces deux minéraux, mais, bien qu'on lui donne souvent les mêmes caractéristiques, elle doit plutôt être considérée comme monoclinique et présenter

⁽⁵⁸⁾ M. DEFLANDRE, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1932, **55**, 140.

⁽⁵⁹⁾ F. J. EWING, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 203.

⁽⁶⁰⁾ W. HOPPE, *Z. Krist.*, 1940, **103**, 73.

⁽⁶¹⁾ GARRIDO, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1935, **58**, 224.

⁽⁶²⁾ M. J. BUERGER, *Z. Krist.*, 1936, **95**, 163.

⁽⁶³⁾ P. P. REICHERTZ et W. J. YOST, *J. Phys. Chem.*, 1946, **14**, 495.

⁽⁶⁴⁾ W. O. MILLIGAN et J. L. MCATEE, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 273.

⁽⁶⁵⁾ S. GOLDSZTAUB, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 533 et 1932, **195**, 964.

huit molécules par maille ⁽⁶²⁾. Ces produits sont formés d'octaèdres d'oxygènes centrés par les atomes métalliques. La différence de structure entre les minéraux du groupe du diaspoire et la böhmite, réside dans le mode d'empilement de ces octaèdres (fig. 19). La böhmite est isomorphe de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ dont nous ne possédons malheureusement pas d'échantillon. Les arêtes communes à plusieurs octaèdres sont raccourcies à 2,5 Å environ, alors que les autres arêtes ont des longueurs de l'ordre de 2,8 à 3 Å. Les distances O-O entre les octaèdres sont plus grandes, sauf une, voisine de 2,7 Å (tableau ci-dessous) qui s'explique par l'existence de liaisons par pont d'hydrogène entre les couches d'octaèdres, mais le raccourcissement des arêtes communes ne doit pas être attribué à la même cause et se rencontre d'ailleurs, dans des oxydes anhydres, pour de toutes autres raisons.

TABLEAU I
Distance O-O en Å.

	Arêtes communes des octaèdres	Distance minimum entre octaèdres non communs
Manganite	2,47 (62)	2,65 (62)
Göthite	2,56 (60)	2,67 (60)
Diaspoire	2,50 (59) ou 2,48 (60)	2,71 (59) ou 2,6 (60)
Böhmite.	2,54 et 2,58 (64) ou 2,50 (63)	2,7 (64) ou 2,47 (63)

Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Après les premiers travaux de Coblenz ⁽¹⁸⁾ puis de Duval et Lecomte ⁽⁶⁶⁾, on note un certain nombre d'études sur les spectres d'absorption infra-rouge des minéraux considérés ⁽¹⁷⁾ ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁶⁷⁾. Le tableau ci-dessous résume les observations de ces auteurs.

	νOH (cm ⁻¹)	δOH (cm ⁻¹)	Référence
Göthite $\alpha\text{-FeOOH}$	3 049	{ 885 797	(17)
Diaspoire $\alpha\text{-AlOOH}$	2 925 2 874	{ 1 075 971	(46) (17)
Böhmite $\gamma\text{-AlOOH}$	{ 3 080 3 260	{ 1 147 1 073 1 150 1 081	(46) (47)

⁽⁶⁶⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1943, **68**, 284.

⁽⁶⁷⁾ O. GLEMSER et G. RIECK, *Trabajos de la Tercera Reunion internacional sobre reactividad de los solidos*. Madrid, 1957, vol. **1**, section 1, 361.

Nous ne connaissons pas d'étude de la région $300\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, pour ces produits, ni de toute l'étendue spectrale considérée $300\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$, pour la manganite, depuis les premiers travaux, cités plus haut, qui donnaient seulement de légères indications de bandes vers 3 et $6\text{ }\mu$ ($3\,300$ et $1\,600$ ou $1\,400\text{ cm}^{-1}$).

Nous avons enregistré entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ les spectres d'absorption infra-rouge de ces hydroxydes, à l'état de poudre (fig. 18). Les bandes, notées entre $2\,600$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$, sont attribuables aux vibrations de valence ν_{OH} . Dans la région $800\text{--}1\,150\text{ cm}^{-1}$ on trouve les vibrations de déformation plane δ_{OH} .

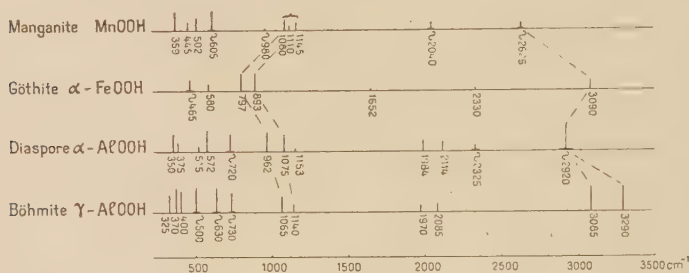


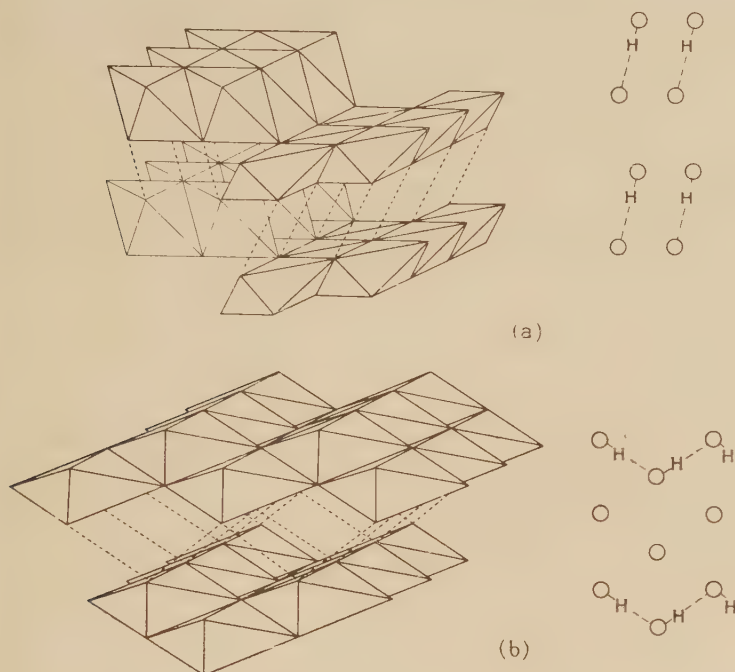
Fig. 18. — Bandes d'absorption produites par les hydroxydes naturels du type XOOH .

La göthite, le diaspore et la böhmite, présentent un centre de symétrie et quatre molécules par maille. Chaque oscillation fondamentale de OH peut donner lieu à deux bandes d'absorption infra-rouge de fréquences voisines, d'après ce que nous avons dit en première partie. L'augmentation du nombre de molécules par maille, pour la manganite doit être responsable de l'apparition de trois bandes pour les vibrations δ_{OH} . Les bandes ν_{OH} sont très larges pour la manganite et le diaspore, ce qui peut masquer un dédoublement des bandes. On ne l'observe cependant pas pour la göthite qui donne une bande moins large. Pour la böhmite, on observe une bande double à $3\,085$ et $3\,290\text{ cm}^{-1}$. Iberg⁽⁶⁸⁾ attribuait ce fait à la présence de doubles ponts d'hydrogène $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{O}$ alors que dans le diaspore on a de simples ponts $\text{OH}\cdots\text{O}$. Cette explication nous semble insuffisante. On peut en effet schématiser les liaisons entre les couches des octaèdres d'atomes d'oxygène comme l'indique la figure 19, et le type de liaison par pont d'hydrogène, pour la böhmite, est simplement celui d'une liaison hydroxyle⁽¹⁰⁾, telle qu'on doit la rencontrer pour des hydroxydes X(OH)_n , à groupements OH associés, pour lesquels ce phénomène

(68) R. IBERG, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 40, 102.

n'est généralement pas observé ⁽¹⁷⁾. Malgré la différence assez grande des deux nombres d'ondes, cette double-bande est peut-être cependant attribuable au couplage dans la maille.

D'après la courbe de Nakamoto ⁽¹⁵⁾ donnant la fréquence ν_{OH} en fonction de la distance $O-H \cdots O$, on trouve que les fréquence ν_{OH} obser-



(Les pointillés indiquent les liaisons $O-H \cdots O$)

Fig. 19. — Représentation simplifiée de l'empilement des octaèdres d'oxygène et des ponts d'hydrogène pour le diaspore (a) et la böhmite (b).

vées ici correspondent à des distances $O-H \cdots O$ de 2,71 Å pour la göthite et 2,62 Å pour la manganite. Pour la böhmite, indépendamment de tout couplage, la bande de 3 085 cm^{-1} correspondrait à 2,71 Å et celle de 3 290 cm^{-1} à 2,77 Å. Rappelons que les bandes d'absorption sont larges et le pointé peu précis. Ces résultats sont donc en accord avec les hypothèses, émises au cours des études par rayons X, sur la localisation des atomes d'hydrogène. En ce qui concerne la böhmite, nos résultats confirment la distance $O-H \cdots O$ proposée par Milligan et McAtee ⁽⁶⁴⁾ et non celle donnée par Reichertz et Yost ⁽⁶³⁾.

Région de 1 900-2 400 cm^{-1} . — Les petites bandes notées à 2 330 cm^{-1} pour la göthite et à 1 970 et 2 085 cm^{-1} pour la böhmite semblent attribuables à des vibrations de combinaison :

$$\nu_{\text{OH}}(s \text{ ou } a) - \delta_{\text{OH}}(a \text{ ou } s).$$

Pour le diasprore, la petite bande de 2 325 cm^{-1} correspondrait plutôt à une combinaison $\delta_{\text{OH}}(a) + \delta_{\text{OH}}(s)$, bien que l'accord soit mauvais.

Manganite. — La bande de 2 040 cm^{-1} est assez semblable comme contour et intensité à celle de 2 625 cm^{-1} et il semble difficile, au premier abord, de l'attribuer à une fréquence de combinaison. Sa fréquence est trop différente de 2 625 cm^{-1} pour considérer un dédoublement de la vibration ν_{OH} par couplage dans la maille. Nous ne pensons pas non plus l'attribuer à une impureté ; en effet, celles que l'on peut rencontrer dans la manganite ne devraient pas donner de bande à cet endroit et nous avons vérifié que l'échantillon se montrait à peu près exempt de silicates et de phosphates.

Etant donné sa fréquence élevée, la bande de 2 040 cm^{-1} doit cependant correspondre à une vibration du groupement OH. Il faudrait alors considérer deux sortes d'oxhydriles, la bande de 2 040 cm^{-1} étant due à une liaison par pont d'hydrogène plus forte que celle de 2 625 cm^{-1} . D'après la courbe de Nakamoto ⁽¹⁵⁾ elle correspondrait à une distance O-H...O de 2,49 Å et cela signifierait qu'il y a des atomes d'hydrogène sur les arêtes communes des octaèdres d'oxygène (tableau I). Une alternance entre les deux types de liaison serait exigée pour respecter la composition stœchiométrique. Cette interprétation soulève donc des difficultés. Entre autres, on ne pourrait plus expliquer toutes les distances O-O de 2,7 Å environ, anormalement courtes sans l'hypothèse de liaisons O-H...O et il paraît plus vraisemblable, à cause de la répulsion des atomes de manganèse, de placer les atomes d'hydrogène à l'extérieur des octaèdres ⁽⁵⁹⁾. La localisation des atomes d'hydrogène, telle qu'elle est supposée au cours des études à l'aide des rayons X, semble donc plus correcte.

La courbe de Nakamoto utilisée ci-dessus ne considère que des liaisons O-H...O droites, mais comme l'indique cet auteur ⁽¹⁵⁾, on peut aussi envisager des liaisons bifurquées, qui provoquent un déplacement plus important de la vibration ν_{OH} . Cette interprétation se montre cependant peu probable d'une part, parce qu'il est difficile de supposer l'existence simultanée des deux types de liaison pour la manganite et d'autre part, parce que les résultats des études par rayons X indiquent la présence d'un seul atome d'oxygène à la distance 2,65 Å. Les autres distances O-O se trouvent plus grandes (les arêtes communes des octaèdres mises à part). Il semble également peu vraisemblable d'expliquer l'apparition de la bande de 2 040 cm^{-1} par la dilatation de cer-

taines liaisons O-H par rapport à la valeur habituelle pour une distance O-H...O de 2,65 Å.

Ceci nous conduit finalement à attribuer, de préférence, la bande de 2 040 cm^{-1} à une vibration de combinaison par différence de deux bandes intenses et larges comme celles de 2 625 et 605 cm^{-1} .

Diaspore. — On observe deux bandes moyennes à 1 984 et 2 114 cm^{-1} . Faisons un raisonnement analogue au précédent. L'attribution de ces bandes à une vibration fondamentale de valence O-H les ferait correspondre à une distance O-H...O de 2,5 Å, et localiserait une partie des atomes d'hydrogène sur les arêtes communes des octaèdres d'oxygène, et nous nous heurtons aux mêmes difficultés que dans le cas précédent. Il en est de même en ce qui concerne les autres hypothèses. Si ces bandes correspondent à des vibrations de combinaison, plusieurs possibilités peuvent être envisagées, bien que, pour toutes, l'accord ne soit pas bon, mais il faut tenir compte de l'anharmonicité et du couplage. Une interaction entre les vibrations ν_{OH} et δ_{OH} serait peut-être la plus probable, la très forte intensité de ν_{OH} permettant de mieux expliquer l'intensité relativement forte des bandes considérées.

Région des basses fréquences. — Aux plus basses fréquences, on observe une multiplicité de bandes. Elles peuvent provenir des vibrations γ_{OH} , des oscillations du réseau et aussi des vibrations de la chaîne où l'atome métallique prendrait une part non négligeable, si l'on suppose que ces cristaux ne sont pas parfaitement ioniques. Il est difficile, avec nos résultats actuels, de choisir entre ces diverses possibilités et nous ne pouvons qu'émettre quelques hypothèses.

— 1° La göthite et le diaspore sont isomorphes, avec des distances O-H...O et métal-O un peu plus faibles pour le diaspore. Etant donné la similitude des structures, ces produits doivent posséder le même nombre de vibrations et les bandes supplémentaires observées pour le diaspore peuvent être attribuées au fait que la masse de Al est beaucoup plus faible que celle de Fe, et donc à des vibrations engageant les atomes métalliques, les bandes d'absorption correspondantes, pour la göthite, se trouvant à des fréquences plus basses et hors du champ de nos mesures.

Il semble vraisemblable de penser que la fréquence γ_{OH} varie dans le même sens que δ_{OH} , c'est-à-dire est d'autant plus élevée que les distances O-H...O et X-OH sont plus faibles.

La bande large de 720 cm^{-1} se retrouve avec peu de variation pour tous les hydroxydes d'aluminium. Nous devons sans doute l'interpréter comme une vibration de la chaîne Al-O comme l'ont déjà supposé Orsini et Petitjean (47).

On pourrait alors attribuer les bandes de 350 et 375 cm^{-1} , pour le diaspore, à des vibrations engageant l'atome métallique, celles de 515 et 572 cm^{-1} correspondant aux vibrations γ_{OH} antisymétriques, de même que la bande large de 465 cm^{-1} pour la göthite.

— 2° La böhmite et le diaspore sont isomères. Les bandes observées à 370 et 730 cm^{-1} pour la böhmite sont analogues à celles de 375 et 720 cm^{-1} pour le diaspore, et on doit pouvoir les attribuer à des vibrations Al-O. En ce qui concerne les bandes de 325 et 400 cm^{-1} pour la böhmite, rappelons (chap. VII) leur diminution d'intensité pour l'hydroxyde précipité par l'hydroxyde d'hydrazinium. Ces bandes, de même que celle de 350 cm^{-1} pour le diaspore semblent ainsi plus caractéristiques du motif cristallin, et attribuables aux oscillations externes. Les bandes observées à 500 et 630 cm^{-1} pour la böhmite seraient dues à γ_{OH} .

Nous avons partiellement deutéré la böhmite, mais si nous constatons le déplacement des bandes ν_{OH} dans un rapport convenable (fig. 14), la multiplicité des bandes gêne l'observation dans les autres régions. On remarque seulement que la bande de 1140 cm^{-1} devient peu nette et que celle de 325 cm^{-1} se trouve remplacée par une bande un peu plus large et probablement double à $316\text{-}322\text{ cm}^{-1}$. On peut envisager une légère influence de la variation de masse de OH sur la vibration de 325 cm^{-1} engageant l'atome métallique. La bande de 325 cm^{-1} subsisterait pratiquement sans déplacement puisque le produit n'est que partiellement deutéré et on verrait l'accolement des deux bandes.

— 3° Les structures de la manganite et de la göthite sont voisines. Mn et Fe ont les numéros atomiques 25 et 26 et des masses atomiques comparables. Les différences des deux spectres semblent principalement dues au fait que la distance O-H...O est plus faible pour la manganite et que cette dernière compte huit molécules par maille au lieu de quatre (⁶²). Certaines distances métal-O sont un peu plus grandes pour la manganite, mais d'autres sont un peu plus faibles et nous ne pouvons rien en déduire. Etant donné le déplacement des bandes δ_{OH} en passant de la göthite à la manganite, au moins une des deux bandes observées à 502 et 605 cm^{-1} est probablement due à γ_{OH} .

Si l'on envisageait l'attribution de la bande de 316 cm^{-1} , pour la böhmite deutérée, à γ_{OD} , la vibration γ_{OH} correspondrait à la bande de 370 cm^{-1} ou à celle de 400 cm^{-1} ; par analogie, on trouverait γ_{OH} pour le diaspore à 350 ou 375 cm^{-1} et pour la göthite, cette bande se placerait hors du champ de nos mesures. Mais, nous avons vu, dans la troisième partie, qu'on observait les bandes $\gamma_{\text{OH(libre)}}$ vers 370 cm^{-1} et il paraît plus normal d'enregistrer la bande de déformation gauche à des fréquences plus élevées pour ces produits qui présentent des groupements OH fortement associés et étant donnée la position des bandes δ_{OH} . La première hypothèse nous semble donc plus correcte.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

— 1° Parmi les méthodes de préparation utilisées, nous avons montré lesquelles permettent d'obtenir les produits les mieux définis, en particulier pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AlOOH .

— 2° L'examen des courbes de pyrolyse nous a permis d'indiquer les températures de décomposition de ces produits et de vérifier les formules brutes.

— 3° Les composés correspondant aux oxydes hydratés les mieux définis peuvent être classés en quatre catégories :

— a) hydroxydes à groupement OH libres ou très faiblement associés par pont d'hydrogène : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (en accord avec Glemser et Hartert ⁽¹¹⁾) ;

— b) hydroxydes possédant simultanément des groupements OH correspondant à deux sortes de liaison par pont d'hydrogène : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{VO}(\text{OH})_2$;

— c) hydroxydes à groupements OH associés : alumine hydratée précipitée par l'hydroxyde d'hydrazinium ;

— d) oxydes hydratés mal définis de chrome, zirconium et thorium.

— 4° L'examen des spectres d'absorption infra-rouge dans la région de $3\,000$ - $4\,000\text{ cm}^{-1}$ nous a permis de distinguer les hydroxydes retenant des ions étrangers par simple adsorption ou mélange, sans déformation de structure, des sels basiques plus ou moins définis n'ayant plus la structure de l'hydroxyde, en particulier, en ce qui concerne l'oxyde de cuivre hydraté.

— 5° On doit adopter la formule $\text{VO}(\text{OH})_2$ pour l'oxyde de vanadyle hydraté. Les composés $\text{VO}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ présentent une structure assez voisine étant donnée l'analogie de leurs spectres d'absorption entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$.

— 6° L'étude d'un domaine spectral étendu de $4\,000$ jusqu'à 300 cm^{-1} nous a permis d'observer des bandes d'absorption correspondant vraisemblablement aux vibrations de valence et de déformation plane et gauche de OH pour les hydroxydes de magnésium, calcium, nickel, cadmium, cuivre et vanadium, pour la böhmite synthétique $\gamma\text{-AlOOH}$ et pour quelques hydroxydes naturels : diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$, gôthite $\alpha\text{-FeOOH}$, manganite MnOOH . A notre connaissance, seules les bandes de vibration de valence pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et les vibrations de valence et de déformation plane pour le diaspore, la gôthite et la böhmite, ont été mises en évidence par d'autres auteurs. En particulier, les résultats obtenus dans la région 300 - 700 cm^{-1} n'ont pas encore été indiqués. Des incertitudes persistent et certaines inter-

prétations restent du domaine de l'hypothèse, cependant quelques-unes semblent sûres, comme nous l'avons indiqué au cours de ce mémoire.

— 7° L'observation du premier harmonique de vibration de valence nous a permis de calculer approximativement quelques constantes.

Pour éliminer certaines imprécisions et confirmer nos hypothèses, il faudrait pouvoir obtenir des produits complètement deutérés, afin de supprimer à peu près totalement les bandes dues aux vibrations de OH. Il serait également intéressant de compléter cette étude en l'étendant aux autres oxydes hydratés.

(Laboratoire des Échanges Thermiques,
C. N. R. S., Bellevue, S.-et-O.).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La liaison hydrogène dans les cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, 31 mai 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

